

N° D'ORDRE :
367

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR MARC BRUMA

1^{re} THÈSE. — MÉTHODE DE ZÉRO POUR LA MESURE DES CONSTANTES DIÉLECTRIQUES
COMPLEXES A 3300 Mc/SEC. PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE
QUELQUES ALCOOLS ET ACIDES GRAS A CETTE FRÉQUENCE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 mai 1952 devant la Commission d'examen.

MM. E. BAUER,	<i>Président.</i>
ROCARD,	{ <i>Examineurs.</i>
LUCAS,	

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
55, Quai des Grands-Augustins, 55

1952

N° D'ORDRE :
367

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR MARC BRUMA

1^{re} THÈSE. — MÉTHODE DE ZÉRO POUR LA MESURE DES CONSTANTES DIÉLECTRIQUES
COMPLEXES A 3300 Mc/SEC. PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE
QUELQUES ALCOOLS ET ACIDES GRAS A CETTE FRÉQUENCE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 mai 1952 devant la Commission d'examen.

MM. E. BAUER,	<i>Président.</i>
ROCARD,	{ <i>Examineurs.</i>
LUCAS,	

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
55, Quai des Grands-Augustins, 55

1952

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... A. CHATELET.

PROFESSEURS

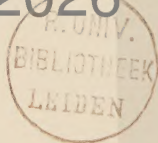
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHRÉTIEN.....	T	Chimie générale.
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions.	P. DRACH.....	T	Zoologie.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	KASTLER.....	T	Physique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
ROBERT LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	EPHRUSSI.....	T	Génétique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	BAUER.....	T	Chimie-Physique.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.	RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	LUCAS.....	T	Physique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	A. THOMAS.....	T	Évolution des êtres organisés
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	ARNULF.....		Optique appliquée.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	MAX MORAND.....		Physique.
PÈRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	SOLEILLET.....		Physique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.	DANJON.....	T	Astronomie.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	FROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	LAPORTE.....	T	Physique générale et Radio-activité.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	JANET.....	T	Mathématiques générales.
CROZE.....	T	Physique théorique et Physique céleste.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	GALLIEN.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	EICHHORN.....		Biologie végétale (P. C. B.).
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P. C. B.).
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	M ^{me} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.
JACQUES BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	THELLIER.....		Physique du Globe.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.	AUDUBERT.....		Electrochimie.
M ^{me} JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radio-activité.	L'HÉRITIER.....		Génétique.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	PONCIN.....		Mécanique des Fluides.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
PREVOST.....	T	Chimie organique	DUBREIL.....		Mathématiques générales.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	QUELET.....		Chimie (P. C. B.).
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	CAGNIARD.....		Géophysique appliquée.
WYART.....	T	Minéralogie.	CHAMPETIER.....		Chimie appliquée.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	CUVILLIER.....		Géologie structurale et Géologie appliquée.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	JUNG.....	T	Pétrographie.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	TRILLAT.....		Physique (P. C. B.).
MONNIER.....		Physiologie générale.	WIEMANN.....		Chimie (P. C. B.).
PIVETEAU.....	T	Géologie.	LICHNEROWICZ.....		Mathématiques générales.
ROCARD.....	T	Physique.	JACQUINOT.....	T	Physique (P. C. B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. supérieure).	VASSY.....		Physique de l'Atmosphère.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	PRUVOST.....	T	Géologie.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	AMIEL.....		Chimie (P. C. B.).
COULOMB.....	T	Physique du globe.	HOCART.....		Minéralogie.
M ^{me} COUSIN.....	T	Biologie animale (P. C. B.).	MACHEBOEUF.....		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU.....		Physique (P. C. B.).
			COUTEAUX.....		Biologie animale (P. C. B.).
			MAY.....		Biologie animale (P. C. B.).
			CHOQUET.....		Calcul différentiel.
			FELDMANN.....		Biologie (P. C. B.).
			GUINIER.....		Physique (P. C. B.).
			JOST.....		Biologie (P. C. B.).

Secrétaire..... CH. MONIER.

A MES PARENTS,
modeste témoignage de reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41550412_0006

I. - INTRODUCTION. - =====

Position du Problème. - Travaux antérieurs. -

La mesure des constantes diélectriques en ondes centimétriques a fait l'objet de nombreux travaux, effectués soit pendant la dernière guerre (à titre de contribution au développement du Radar) soit immédiatement après.

Le nombre considérable de méthodes proposées et dont une excellente vue d'ensemble a été publiée par M. FREYMANN au Journal de Chimie-Physique⁽¹⁾ est sans doute du au fait qu'il est impossible de déterminer, par une même méthode, et avec la même précision, des constantes diélectriques comprises entre 1 et 10.000 associées à des angles de pertes ($\text{tg } \delta$) compris entre 10^{-5} et 1.

Le choix d'une méthode particulière sera déterminé tout d'abord par les types de diélectriques qu'on se propose d'étudier. Par types de diélectriques nous entendons l'ordre de grandeur de la constante diélectrique et de l'angle de perte, c'est-à-dire l'ordre de grandeur de la constante diélectrique complexe. L'état physique du corps à étudier (solide, liquide, gaz), sa facilité d'usinage dans le cas des solides, etc...interviennent aussi dans la décision.

Finalement, la méthode de mesure sera un compromis entre les diverses difficultés d'ordre expérimental et mathématique, et la précision avec laquelle on désire connaître la constante diélectrique complexe.

Suivant la plupart des méthodes, l'échantillon à étudier sera placé soit dans un tronçon de guide d'onde, soit dans une cavité résonnante.

Dans le premier cas, on peut s'intéresser à l'onde réfléchie par le diélectrique et à son interférence avec l'onde incidente, ou encore suivre l'onde après passage à travers la diélectrique. Une mesure d'amplitude et de phase permettent alors de déterminer la constante diélectrique complexe.

Dans le second cas, l'introduction d'un diélectrique provoque un glissement de la fréquence propre du résonateur (influence de ϵ')

et un abaissement du facteur de surtension Q (influence de ϵ'').

C'est ce dernier cas qui nous intéresse plus particulièrement ici. En effet, les cavités résonnantes possèdent, parmi d'autres propriétés électriques remarquables, un haut coefficient de surtension, ce qui est une garantie de sensibilité et de précision. D'autre part, la réponse d'une cavité à une excitation modulée en fréquence est une onde de forme connue qu'on peut facilement, après détection et amplification projeter sur l'écran d'un tube cathodique ce qui permet un contrôle visuel et commode du bon fonctionnement de l'ensemble. En outre, comme nous le montrerons plus loin, le tube cathodique servira d'indicateur de zéro pour la détermination de ϵ_r et permettra également de mesurer $\tan \delta$.

Finalement, il est relativement aisé d'usiner des cavités cylindriques dont le diamètre est constant à mieux de 1/100ème de mm, ce qui, dans le domaine qui nous intéresse, permet de définir la fréquence résonnante, pour un mode d'excitation donné, à 1/10.000 environ.

La précision maximum qu'on peut obtenir sur la constante diélectrique en utilisant une cavité correspondant au cas où le diélectrique étudié REMPLIT COMPLETEMENT LA CAVITE.

Dans ce cas, la constante diélectrique est donnée par la relation extrêmement simple :

$$(I,1) \quad \epsilon_r = \left(\frac{f_0}{f'} \right)^2$$

dans laquelle f_0 représente la fréquence de résonance de la cavité vide (ou pleine d'air) et f' la fréquence de résonance de la cavité complètement remplie avec le diélectrique de constante ϵ_r .

La fréquence de résonance à vide f_0 n'étant fonction que des dimensions géométriques, pour un mode d'excitation donné, sera connue avec la précision avec laquelle a été réalisé le résonateur.

Comme nous l'avons vu, on peut compter pratiquement sur une précision de 1/10.000ème sur f_0 . Il en est de même de f' , donc, l'erreur totale sur ϵ_r sera de l'ordre de 0,02 %.

Des mesures effectuées sur le benzène et autres liquides non polaires⁽²⁾ avec des cavités complètement remplies, ont confirmé la possibilité d'obtenir une telle précision, les résultats obtenus concordant entre eux à mieux que 0,03 %.

La situation devient moins favorable si on remplit la cavité avec des corps polaires, capables d'absorber de l'énergie du champ électromagnétique régnant à l'intérieur de la cavité. Le résonateur s'amortit rapidement et la mesure n'est plus possible. D'ailleurs, l'équation simple (I,1) cesse d'être valable.

Toutefois, pour ne pas abandonner la méthode des cavités, on a imaginé d'introduire des échantillons diélectriques dont le volume est d'autant plus petit qu'ils sont plus absorbants. L'amortissement de résonateur est ainsi maintenu à une valeur raisonnable, ce qui permet d'étendre le domaine d'utilisation des cavités, mais au détriment de la précision.

Cette dernière est limitée, dans ce cas, par notre connaissance de l'échantillon lui-même, et aussi par les approximations qu'on est obligé de faire afin d'exprimer la constante diélectrique en fonction des paramètres expérimentaux.

En effet, la constante diélectrique n'est plus exprimée dans ce cas par une relation aussi simple que (I,1).

On trouve dans la littérature ⁽³⁾ les calculs effectués dans deux cas particuliers : cavités cylindriques excitées respectivement dans les modes E et H, contenant des diélectriques de forme particulière.

Dans le cas de la cavité E, la constante diélectrique est reliée à la variation de fréquence de la source nécessaire pour ramener la résonance en présence de l'échantillon. Dans le cas de l'excitation H elle est reliée au déplacement axial d'une des bases du résonateur, la fréquence de la source restant constante.

Nous avons montré ⁽⁴⁾ qu'il est possible de relier directement dans le cas général d'une cavité et d'un diélectrique de forme quelconque la constante diélectrique de l'échantillon à la DEFORMATION DE PAROI de la cavité qui permet de ramener la résonance, LA FREQUENCE DE LA SOURCE RESTANT CONSTANTE.

C'est le principe d'une méthode générale de zéro, la cavité H n'étant qu'un cas particulier, la déformation de paroi affectant dans ce cas la SURFACE TOTALE d'une des bases.

Le même principe appliquée à la cavité E_{010} nous conduit à limiter la déformation à une PARTIE DE LA BASE OU DE LA PAROI LATÉRALE.

II. - LES PRINCIPES D'UNE METHODE GENERALE DE ZERO. - =====

1). - Notations.

Nous désignerons par E et H les amplitudes des champs électriques et magnétiques, c'est-à-dire le module d'un vecteur tel que :

$$(1,2) \quad \vec{E} = \vec{i} E_x + \vec{j} E_y + \vec{k} E_z$$

et nous sous-entendrons, pour ne pas surcharger l'écriture, le terme $e^{j\omega t}$ qui représente la variation dans le temps du champ électro-magnétique, j étant l'imaginaire $\sqrt{-1}$.

Toutes nos formules sont écrites dans le système rationalisé, pour lequel les permittivité et perméabilité de l'espace libre ne sont pas égales à l'unité, mais définies par :

$$(1,3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_0 = 8.855 \cdot 10^{-12} \text{ Farads/m.} \\ \mu_0 = 1.257 \cdot 10^{-6} \text{ Henry/m.} \end{array} \right.$$

et reliées par l'équation fondamentale:

$$(1,4) \quad \epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$$

où C représente la vitesse de la lumière dans l'espace libre ($3 \cdot 10^8$ m/seconde).

La constante diélectrique complexe est définie par :

$$(1,5) \quad \epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$$

dans laquelle ϵ' représente la permittivité du milieu relié à la constante diélectrique ϵ_r par :

$$(1,6) \quad \epsilon' = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$$

$$\epsilon'' = \epsilon_r'' \cdot \epsilon_0$$

Il est important de noter que, dans le système envisagé, la permittivité a les dimensions d'une capacité, tandis que la constante diélectrique est un nombre .

D'autre part, l'angle des pertes ($\text{tg}\delta$) est relié à la constante diélectrique complète par :

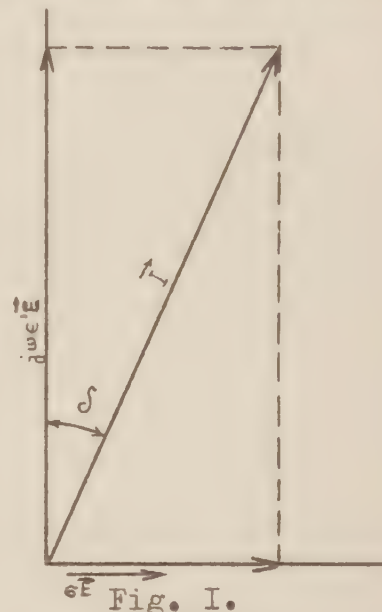
$$(1,7) \quad \text{tg}\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

et à la conductibilité σ par :

$$(1,8) \quad \text{tg}\delta = \frac{\sigma}{\omega \epsilon'}$$

La Fig.I. montre la signification physique de $\text{tg}\delta$ qu'on appelle aussi dans la technique facteur de puissance du diélectrique.

En effet, la puissance active dissipée par la tension E et le courant I dans le diélectrique est proportionnelle à $\cos(\pi/2 - \delta) = \sin\delta$ et, comme l'angle δ est généralement petit, le sinus peut être remplacé par la tangente.



2). Théorie générale des perturbations dans les cavités. -

Considérons une cavité électromagnétique de forme quelconque, c'est-à-dire une surface conductrice fermée, renfermant un diélectrique parfait (ϵ_0). La théorie électro-magnétique montre que cette cavité résonnera sur une suite discrète de fréquences, chaque fréquence correspondant à une configuration particulière du champ électromagnétique, compatible avec les équations de MAXWELL et satisfaisant aux conditions limites : composante tangentielle du champ électrique et composante normale du champ magnétique nulles à la paroi conductrice.

Par "état résonnant " nous comprenons une configuration stationnaire des champs électriques et magnétiques dont les valeurs instantanées varient sinusoidalement dans le temps mais dont l'AMPLITUDE se conserve indéfiniment.

Ceci n'est qu'un cas idéal, correspondant à des cavités limitées par des surfaces métalliques infiniment conductrices, ou en langage radio-électrique, à un résonateur possédant un facteur de surtension infini. La valeur finie du facteur de surtension des résonateurs réels n'introduisant qu'une erreur bien inférieure à la précision des techniques expérimentales de mesure, on simplifiera les raisonnements en prenant comme modèle la cavité idéale.

L'énergie du champ électro-magnétique se conservant indéfiniment à l'intérieur d'une cavité idéale, on peut considérer celle-ci comme un système isolé pour lequel le produit de la période $T=(2\pi/f)$ par l'énergie interne W est un invariant.

Ce qui peut s'exprimer sous la forme (5).

$$(II,1) \quad \delta (T.W) = 0 \quad \text{ou :} \quad \frac{\delta f}{f} = \frac{\delta W}{W}$$

L'énergie W emmagasinée dans le champ électro-magnétique par unité de volume est donnée par la relation classique :

$$(II,2) \quad \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2$$

L'introduction d'un échantillon diélectrique ϵ' de volume Δ_1 limité par une surface σ quelconque provoquera suivant (II,2) une variation d'énergie interne du résonateur qui s'accompagne suivant (II,1) d'un glissement de la fréquence résonnante.

D'autre part, on sait que la déformation d'une partie de la surface conductrice du résonateur provoque également un glissement de fréquence résonnante, la variation d'énergie interne correspondante étant due, dans ce cas, au travail de la pression de radiation électro-magnétique sur la paroi déformée (5)

Ceci nous permet d'envisager la compensation du glissement de fréquence due à l'introduction du diélectrique par une déformation locale de la paroi conductrice (Fig.2).

En effet, considérons le cycle correspondant au schéma de la Fig. 3. L'état initial A est caractérisé par l'énergie interne W et la fréquence résonnante f_0 . L'état B représente également un état résonnant auquel on peut aboutir soit par le chemin Δ_1 (introduction du diélectrique) soit par le chemin Δ_2 (déformation de paroi entraînant

une variation locale $\Delta_2 = V' - V_0$ du volume de la cavité).

De même, arrivé en B par le chemin Δ_1 on pourra revenir à l'état initial A, par le chemin Δ_2 la variation totale d'énergie suivant ce cycle fermé étant nulle :

$$(II,3) \quad \delta W = \delta W(\Delta_1) - \delta W(\Delta_2) = 0$$

Il est commode d'exprimer $\delta W(\Delta_1)$ sous forme purement électrique, les états A et B étant des états résonnants pour lesquels l'énergie électrique emmagasinée dans la cavité est égale à l'énergie magnétique.

Ainsi la variation d'énergie due à l'introduction du diélectrique sera :

$$(II,4) \quad \delta W(\Delta_1) = \iiint \Delta_1^{\frac{1}{2}} \left\{ \epsilon' E_1^2 - \epsilon_0 E_0^2 \right\} d\tau + \iiint (V - \Delta_1)^{\frac{1}{2}} \left\{ \epsilon_0 E_2^2 - \epsilon_0 E_0^2 \right\} d\tau$$

ϵ' étant la permittivité de l'échantillon, E_0 le champ à l'intérieur de la cavité vide, E_1 , le champ dans le diélectrique et E_2 le champ dans le restant de la cavité.

Ces champs doivent satisfaire aux équations de MAXWELL et aux conditions limites suivantes :

$$(II,5) \quad \left\{ \begin{array}{l} (a) \quad (E_1^t)_\sigma = (E_2^t)_\sigma \\ (b) \quad \vec{E}_0 \wedge \vec{n} = \vec{E}_2 \wedge \vec{n} = 0 \end{array} \right.$$

σ étant la surface limitant le volume Δ_1 du diélectrique, l'indice t indiquant les composantes tangentiels, $\vec{n}$ la normale aux parois conductrices de la cavité.

La condition (II,5a) exprime la continuité des composantes tangentiels du champ électrique à la surface de séparation des deux diélectriques (ϵ', ϵ_0) tandis que la condition (II,5 b) exprime l'orthogonalité du champ électrique sur la surface conductrice de la cavité.

En ce qui concerne la variation $\delta W(\Delta_2)$ nous avons vu qu'elle correspond au travail de la pression de radiation électro-magnétique sur la partie déformée de la paroi, ce qui s'exprime par :

$$(II,6) \quad \delta W(\Delta_2) = \iiint_{\Delta_2} (\vec{P}_0 \cdot d\vec{n}) \, ds$$

avec :

$$(II,7) \quad \vec{P}_0 = \frac{1}{2} (\epsilon_0 E_0^2 + \mu_0 H_0^2) \vec{n}$$

E_0 et H_0 sont pour une déformation infiniment petite les champs régnant dans la cavité vide, Δ_2 la variation du volume de la cavité par déformation de paroi est supposé petit par rapport à V , $\vec{n}$ est la normale extérieure à la paroi.

L'introduction du diélectrique provoque toujours un ABAISSEMENT de la fréquence de résonance qu'il sera possible de compenser par une déformation de paroi qu'à la condition que cette dernière s'accompagne d'une augmentation de la fréquence résonnante de la cavité vide.

Comme E et H sont toujours en quadrature c'est la différence:

$$E_0^2 - H_0^2$$

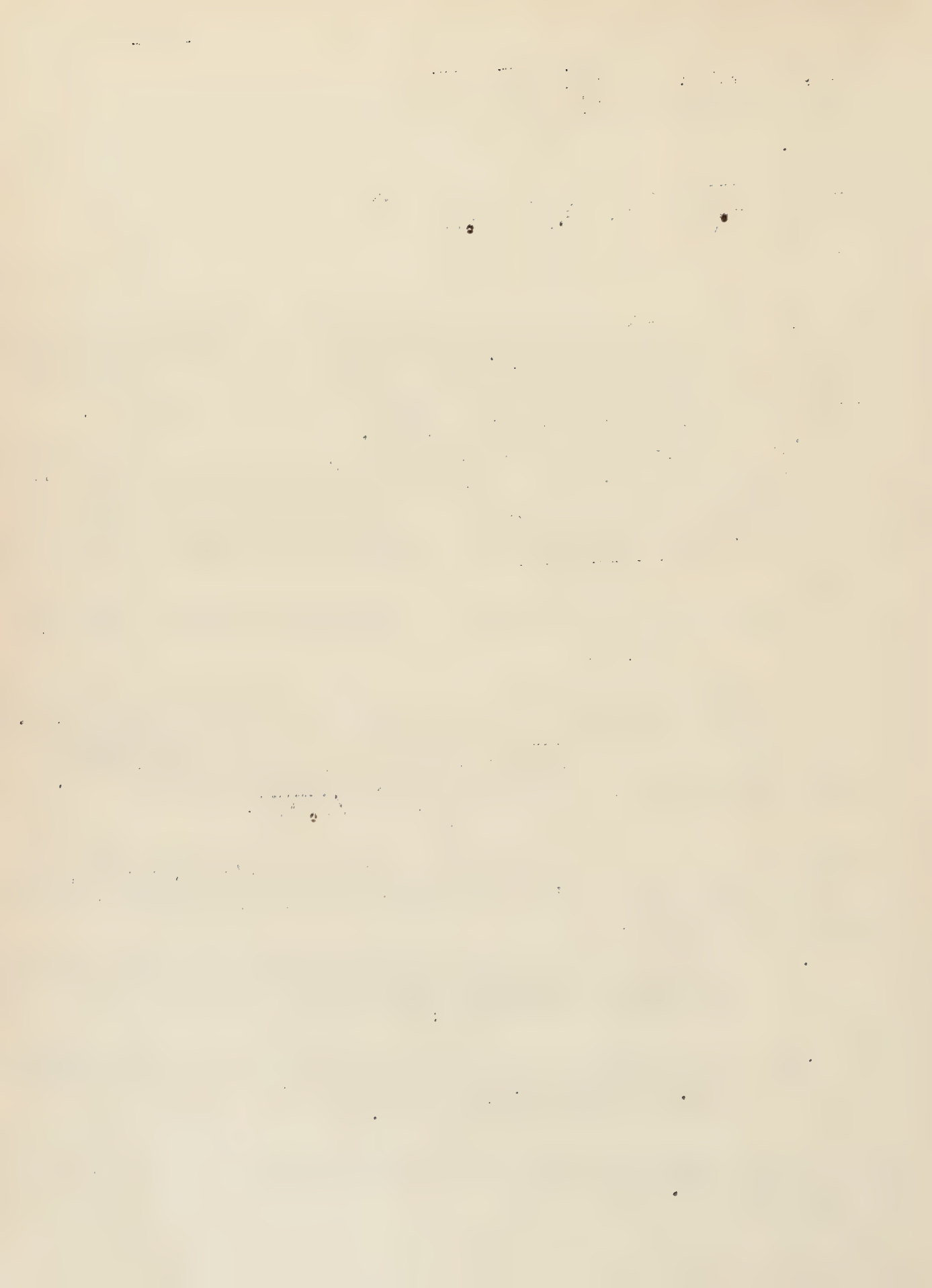
(E et H étant les amplitudes) qui intervient dans la formule (II,7).

A une diminution locale du volume de la cavité correspond donc une augmentation de fréquence lorsqu'en ce point $(E/H) < \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}$, une diminution de fréquence quand $(E/H) > \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}$.

Comme on le voit en nous reportant à la relation (II,1), pour que la déformation de paroi s'accompagne d'une AUGMENTATION de fréquence il faut ou bien que :

- a). - l'amplitude du champ électrique soit plus grande que celle du champ magnétique et que la déformation s'effectue vers l'extérieur du résonateur;
- b). - l'amplitude du champ magnétique soit plus grande que celle du champ électrique, la déformation s'effectuant alors vers l'intérieur du résonateur.

Nous montrerons plus loin comment on peut faire usage de ces deux possibilités.



D'autre part, il existe des surfaces particulières qui sont orthogonales au champ électrique et s'appuient par leur bord sur une surface nodale de ce champ.

On démontre (5) que l'intégrale $\iint \vec{P} \cdot d\vec{s}$ étendue à une telle surface en entier est NULLE. Ceci veut dire qu'on peut déplacer ces surfaces sans que la pression de radiation effectue un travail quelconque, donc, sans qu'il y a variation de longueur d'onde résonnante.

Voici deux exemples qui nous feront mieux comprendre la signification physique et l'importance de ce théorème.

- Considérons d'abord une cavité cylindrique résonnant dans le mode E_{010} . La configuration des champs est telle que la surface latérale $_{010}$ est une surface nodale du champ électrique, les bases étant des surfaces orthogonales du même champ. Comme celles-ci s'appuient sur la surface latérale, le théorème précédent nous apprend que tout déplacement des bases ne modifie pas la longueur d'onde de résonance. En d'autres termes, la longueur d'onde de résonance du mode E_{010} ne dépend pas de la hauteur h du résonateur cylindrique, mais $_{010}$ seulement de son rayon a , ce que l'expérience vérifie. (Voir aussi III,1). -

- Considérons maintenant un résonateur COAXIAL. Le champ électrique $\vec{y}$ est partout radial et s'annule aux bases pour satisfaire les conditions aux limites. La surface du cylindre intérieur est donc partout orthogonale au champ électrique et s'appuie sur les deux bases qui sont des surfaces nodales de ce champ. Un changement du rayon r du cylindre intérieur n'implique aucun travail de la pression de radiation et ne modifie pas la fréquence de résonance. Le même raisonnement vaut pour la surface latérale du cylindre extérieur. La fréquence résonnante du résonateur COAXIAL ne dépend donc pas des rayons r ou R des deux cylindres COAXIAUX mais seulement de la longueur l du résonateur ce qui est encore conforme à la réalité.

Lorsqu'on peut compenser l'introduction du diélectrique par une déformation de la paroi, la condition de compensation (II,3) s'écrit d'après (II,6) et (II,7) :

$$(II,8) \quad \iiint_{\Delta_1} \frac{1}{2} (\epsilon' E_1^2 - \epsilon_0 E_0^2) d\tau + \iiint_{V-\Delta_1} \frac{1}{2} (\epsilon_0 E_2^2 - \epsilon_0 E_{\bullet}^2) d\tau - \iiint_{\Delta_2} \frac{1}{2} (\epsilon_0 E_0^2 + \mu_0 H_{\bullet}^2) d\tau = 0$$

III. - APPLICATION A LA CAVITE CYLINDRIQUE E_{010}

1).- Les équations fondamentales du résonateur E_{010}

Le résonateur du type E_{010} est caractérisé par un champ électrique purement axial et un champ magnétique purement circonférentiel.

En coordonnées cylindriques ($r \ \phi \ z$) les composantes de ces champs sont données par :

$$(III,1) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_r = E_\phi = H_z = H_r = 0 \\ E_z = \mathcal{E}_0 J_0(kr) \\ H_\phi = j(\mathcal{E}_0 / \sqrt{\mu_0 / \epsilon_0}) J_1(kr) \end{array} \right.$$

J_0 et J_1 sont des fonctions de Bessel de première espèce, d'ordre 0 et 1, r est le rayon vecteur, j l'imaginaire ($\sqrt{-1}$) et :

$$(III,2) \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$\mathcal{E}_0$ représente l'intensité du champ électrique sur l'axe du résonateur ($r = 0$) et ne dépend que de la puissance de la source.

Pour simplifier l'écriture, nous le prendrons arbitrairement égal à l'unité, ce qui ne compromet nullement la généralité des résultats que nous obtiendrons par la suite.

Le champ électrique étant purement axial, sera nul à la paroi conductrice, ce qui nous permet de définir la résonance par :

$$(III,3) \quad J_0(ka) = 0 \quad \text{d'où} \quad ka = \frac{2\pi}{\lambda_0} a = 2.405.$$

a étant le rayon de la cavité, λ_0 la longueur d'onde résonnante et le nombre 2,405 la première racine de J_0 . La longueur d'onde résonnante ne dépend que du rayon a du résonateur.

Les équations (III,1) deviennent :

$$(III,4) \left\{ \begin{array}{l} E_z = J_0(2.405 \, r/a) \\ H_\phi = J(1/\sqrt{\mu_0/\epsilon_0}) J_1(2.405 \, r/a) \end{array} \right.$$

Si l'on introduit suivant l'axe de la cavité un diélectrique de forme cylindrique de rayon b , le champ électrique - dont la seule composante non nulle est axiale - reste partout tangentiel à la surface diélectrique. Ceci nous permet d'écrire la relation (II,5a) sous la forme :

$$(III,5) \quad (E_1)_\sigma = (E_2)_\sigma$$

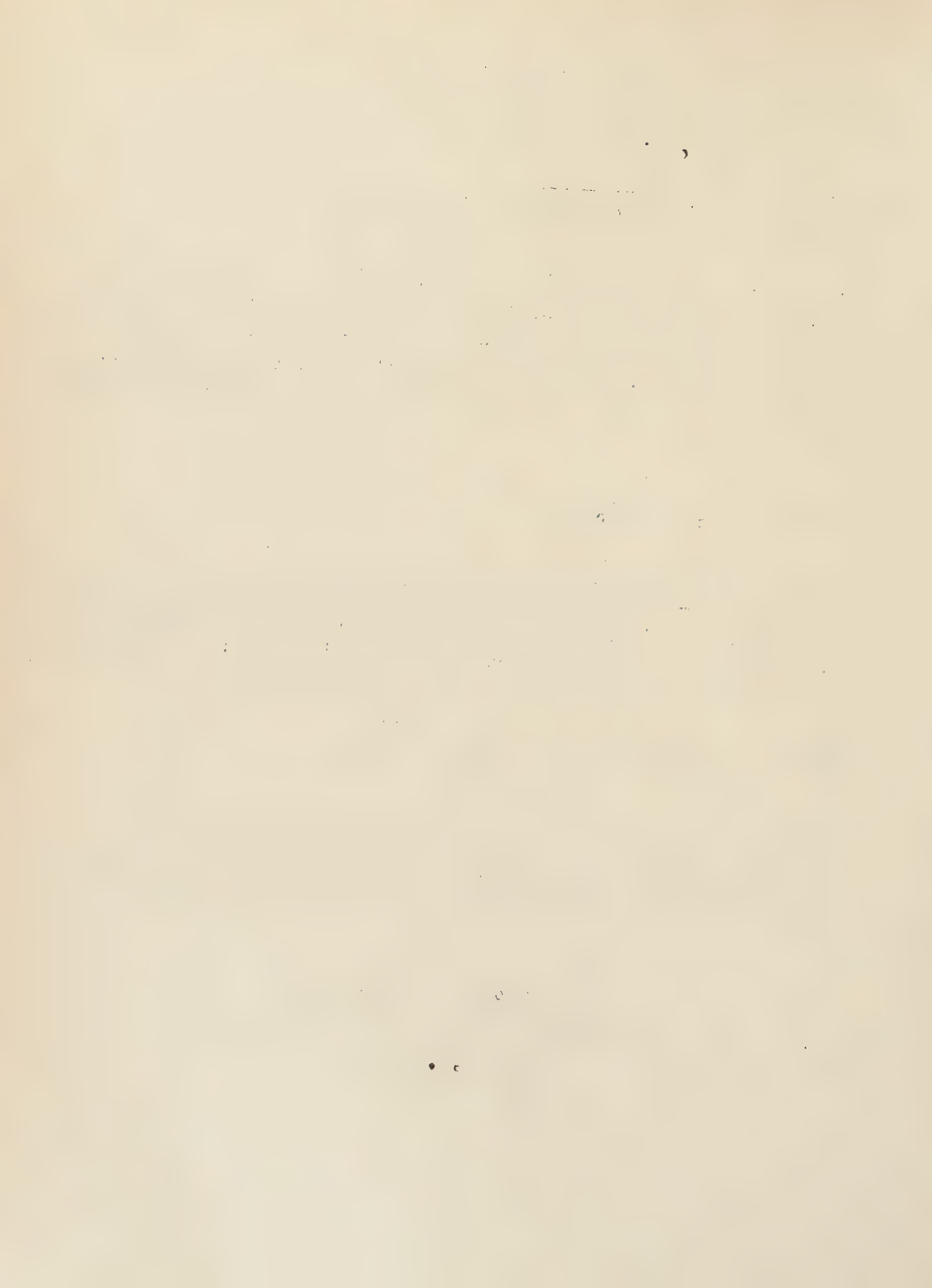
Comme le champ varie lentement au voisinage de l'axe - il est maximum pour $r = 0$ - on pourra le considérer comme sensiblement constant à l'intérieur de l'échantillon et, de plus, voisin du champ existant en l'absence d'échantillon à condition que l'on ait :

$$(III,6) \quad \frac{b}{a} \sqrt{\epsilon_r - 1} \leq 1/25$$

On le voit aisément en développant J_0 en série (annexe A).

Dans ces conditions, l'expression (II,8) permet d'explicitier la constante diélectrique de l'échantillon sous la forme :

$$(III,7) \quad \epsilon_r - 1 \simeq \frac{\iiint_{\Delta_2} \left\{ \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \right\} d\tau}{\iiint_{\Delta_1} \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2 d\tau}$$



E_0 et H_0 sont les champs régnant dans la cavité vide non perturbée et ϵ_r la constante diélectrique de l'échantillon que l'on peut ainsi calculer à $\pm 1\%$ près si la condition (III,6) est satisfaite.

La déformation de paroi Δ_2 ne pourra être un mouvement de toute une base qui ne modifierait pas la fréquence de résonance, comme nous venons de le montrer (voir aussi l'équation III,3). Une déformation symétrique de la surface latérale, par changement du rayon a , est impossible.

Mais on peut déplacer soit une partie de la surface de base, soit une partie de la surface latérale. Il s'agira dans le premier cas du mouvement d'un piston axial (Fig.4), dans le second d'un piston radial (Fig.5).

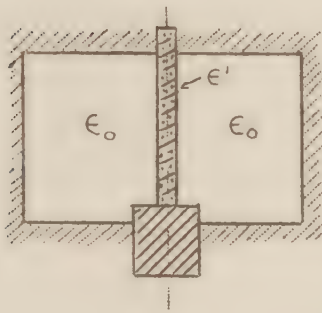


Fig. 4

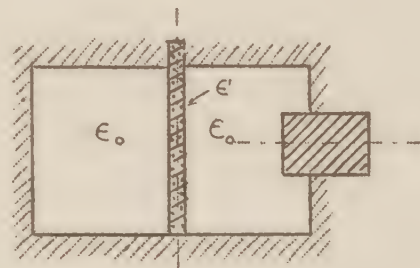


Fig. 5

Dans le cas de la Fig. 4 la déformation affectera un endroit où $E > H$. Pour compenser l'effet du diélectrique sur la fréquence résonnante il faudra que la déformation s'effectue vers l'EXTERIEUR tandis que, dans le 2ème cas, la déformation affectant un endroit où $H > E$ doit s'effectuer vers l'INTERIEUR de la cavité.

Ceci étant dit, nous considérerons dorénavant la VALEUR ABSOLUE du déplacement du piston mobile et nous ne nous préoccupons pas de son signe.

Dans les deux cas le dénominateur du rapport (III,7) est le même, pour un échantillon diélectrique de volume Δ_1 .

En tenant compte de (III,4) on peut écrire :

$$(III,8) \quad \iiint_{\Delta_1} \frac{1}{2} \epsilon_o E_o^2 d\tau = \pi h \epsilon_o \int_{r=0}^{r=b} r J_o^2(2.405r/a) dr$$

L'intégrale du second membre est calculable par la formule de Lommel⁽⁺⁾ ce qui nous permet d'écrire :

$$(III,9) \quad \iiint_{\Delta_1} \frac{1}{2} \epsilon_o E_o^2 d\tau = \frac{\pi b^2 h}{2} \epsilon_o \left\{ J_o^2(2.405 \frac{b}{a}) + J_1^2(2.405 \frac{b}{a}) \right\}$$

La somme entre crochets figurant en (III,9) est égale à l'unité à mieux de 1 % près si la condition (III,6) est satisfaite, comme on le peut aisément vérifier en développant en série J_o et J_1 . D'autre part, le terme $\pi b^2 h$ n'étant autre que le volume Δ_1 de l'échantillon diélectrique, l'équation III,7 s'écrira, avec la même approximation pour ϵ_r :

$$(III,10) \quad \epsilon_r - 1 = \frac{\iiint_{\Delta_2} \left\{ \frac{1}{2} \epsilon_o E_o^2 + \frac{1}{2} \epsilon_o H_o^2 \right\} d\tau}{\frac{1}{2} \epsilon_o \Delta_1}$$

$$(+)\quad \int x J_n^2(\alpha x) dx = \frac{x^2}{2} \left\{ J_n'^2(\alpha x) + \left(1 - \left(\frac{n}{\alpha}\right)^2\right) J_n^2(\alpha x) \right\}$$

Avec, dans le cas qui nous intéresse : $J_o'(\alpha x) = -J_1(\alpha x)$

L'évaluation de l'intégrale figurant au numérateur de l'expression (III,10) dépend manifestement de la déformation des parois et conduira à des résultats différents suivant le mode de réalisation de cette déformation.

2. - Le piston axial. -

Considérons d'abord le cas de la Figure 4, qui, pour des raisons qui apparaîtront par la suite, est celui qui nous intéresse le plus. Soit c le rayon du piston métallique mobile dont le déplacement axial sera désigné par p . Par la même méthode de calcul que plus haut on trouve successivement :

$$(III,11) \quad \iiint_{\Delta_2} \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2 d\tau = \frac{\epsilon_0 \Delta_2}{2} \left\{ J_0^2(2.405 \frac{c}{a}) + J_1^2(2.405 \frac{c}{a}) \right\}$$

$$(III,12) \quad \iiint_{\Delta_2} \frac{1}{2} \mu_0 H_0^2 d\tau = - \frac{\epsilon_0 \Delta_2}{2} \left\{ J_1^2(2.405 \frac{c}{a}) - J_0(2.405 \frac{c}{a}) \cdot J_2(2.405 \frac{c}{a}) \right\}$$

En additionnant (III,11) et (III,12) il vient :

$$(III,13) \quad \iiint_{\Delta_2} (\frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H_0^2) d\tau = \frac{\epsilon_0 \Delta_2}{2} \left\{ J_0^2(2.405 \frac{c}{a}) + J_0(2.405 \frac{c}{a}) \cdot J_2(2.405 \frac{c}{a}) \right\}$$

En utilisant une formule de récurrence classique⁽⁺⁾ et en posant :

$$(III,14) \quad 2.405 \frac{c}{a} = x$$

(+)

$$\frac{2n}{x} J_n(x) = J_{n+1}(x) + J_{n-1}(x)$$

K étant un facteur numérique qui rend compte de la non-homogénéité du champ électrique entre les plateaux du condensateur.

Dans ces conditions, on sait que l'influence du diélectrique sur la longueur d'onde résonnante du circuit oscillant classique sera donnée par :

$$(III,20) \quad \epsilon_r - 1 = 2 K \left(\frac{a}{b}\right)^2 \frac{\delta\lambda}{\lambda_0}$$

Le coefficient K dont nous avons donné précédemment l'interprétation physique, pourra s'évaluer en définissant une différence de potentiel axiale par :

$$(III,21) \quad V = \mathcal{E}_0 h_0$$

et en tenant compte de :

$$(III,22) \quad W = \frac{1}{2} CV^2$$

W étant l'énergie électrique emmagasinée en résonance dans la cavité donnée par :

$$(III,23) \quad W = \iiint_{V_0} \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2 dx = \frac{1}{2} \epsilon_0 \pi \mathcal{E}_0^2 a^2 h_0 \cdot J_1^2(2.405).$$

On obtient ainsi :

$$(III,24) \quad K = \frac{\epsilon_0 \pi a^2 h_0 \mathcal{E}_0^2 \cdot J_1^2(2.405)}{\left\{ \frac{\pi a^2}{h_0} \epsilon_0 \right\} (\mathcal{E}_0 h_0)^2} = J_1^2(2.405) = 0.269$$

D'autre part, $\delta\lambda/\lambda_0$ figurant dans l'équation (III,20) n'est autre que le glissement relatif de longueur d'onde résonnante compensé par le déplacement p du piston mobile. Ce qui nous permet d'écrire avec les notations précédentes :

$$(III,25) \quad \frac{\delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Sigma(x)}{(2.405)^2 \cdot J_1^2(2.405)} \cdot \frac{p}{h_0} = 0.645 \Sigma(x) \frac{p}{h_0}$$

En reportant les valeurs de K et $\delta\lambda/\lambda_0$ ainsi calculées dans l'expression (III,20), on obtient :

$$(III,26) \quad \epsilon_r - 1 = 0.538 \left(\frac{a}{b}\right)^2 \cdot \left\{ 0.645 \Sigma(x) \frac{p}{h_0} \right\}$$

équation qui est identique à l'expression (III,18) mais présente l'avantage de mettre en évidence la signification physique des divers coefficients.

Le terme entre crochets figurant en (III,26) représente donc le glissement relatif de longueur d'onde dû à l'introduction du diélectrique (III,20) et compensé par le déplacement axial du piston mobile (III,25). Toutefois l'équation (III,25) n'est valable qu'au voisinage immédiat de la paroi, c'est à dire pour un déplacement p suffisamment petit pour ne pas perturber la répartition des champs à l'intérieur de la cavité et, de ce fait, doit être considérée comme exprimant la tangente à l'origine de la courbe $\delta\lambda/\lambda_0 = f(p/h_0)$ plutôt que la courbe elle-même. Cette dernière pourra s'approximer convenablement - dans un domaine fini - par l'addition d'un terme de second degré en (p/h_0) affecté d'un coefficient que nous désignerons par β et qui sera déterminé expérimentalement comme on le verra par la suite.

Dans ces conditions, la relation (III,25) devient :

$$(III,27) \quad \frac{\delta\lambda}{\lambda_0} = \alpha \frac{p}{h_0} + \beta \left(\frac{p}{h_0}\right)^2$$

avec :

$$(III,28) \quad \alpha = 0.645 \Sigma(x)$$

La relation (III,27) est représentée par la courbe de la Figure 6.

Soit A le point de cette courbe correspondant à la cavité vide (Fig.7) et B un point correspondant à la cavité contenant le diélectrique (Fig.8). Ces deux points doivent se trouver sur la même horizontale - la fréquence résonnante de la cavité étant la même dans les deux cas - mais leurs abscisses p/h_0 et p'/h_0 diffèrent de la quantité $\delta p/h_0$ définie par :

$$(III,29) \quad \frac{p_0}{h_0} - \frac{p'}{h_0} = \frac{\delta p}{h_0}$$

De même, la hauteur utile h' du cylindre diélectrique sera plus petite que la hauteur h_0 de la cavité non déformée, la différence n'étant autre que p' .

$$(III,30) \quad h_0 - h' = p'$$

Un cas particulier correspond au point B' pour lequel $p' = 0$, donc $\delta p = p_0$ et $h' = h_0$. La relation (III,26) devient alors :

$$(III,31) \quad \epsilon_r - 1 = 0.538 \left(\frac{a}{b} \right)^2 \left\{ \alpha \frac{\delta p}{h_0} + \beta \left(\frac{\delta p}{h_0} \right)^2 \right\}$$

Dans le cas général, où p' n'est pas nul (point B) les considérations précédentes permettent d'écrire :

$$(III,32) \quad \frac{\epsilon_r - 1}{0.538 \left(\frac{a}{b} \right)^2} \cdot \left(\frac{h'}{h_0} \right) = \alpha \left(\frac{p_0}{h_0} - \frac{p'}{h_0} \right) + \beta \left\{ \left(\frac{p_0}{h_0} \right)^2 - \left(\frac{p'}{h_0} \right)^2 \right\}$$

En effet les deux membres de cette relation expriment de deux manières différentes la valeur du segment BC (Fig.6). Celui-ci n'est autre que le glissement relatif de fréquence provoqué par l'introduction du diélectrique (membre gauche) et compensé par le déplacement du piston (membre droit).

En tenant compte de (III,29) et (III,30) on obtient pour la constante diélectrique:

$$(III,33) \quad \epsilon_r - 1 = 0.538 \frac{V_0}{V_e} \left[\left(\alpha + \beta \frac{p_0}{h_0} \right) \frac{\delta p}{h_0} - \beta \left(\frac{\delta p}{h_0} \right)^2 \right]$$

Le coefficient α est fonction uniquement du diamètre du piston métallique et peut-être calculé à l'aide des relations (III,28) et (III,17). La courbe de la Fig.9 montre la variation de α avec le rapport c/a du diamètre du piston au diamètre de la cavité. Cette courbe passe par un maximum pour $c/a = 0.603$ et s'annule pour $c=a$. On n'aura donc aucun avantage à utiliser des pistons de diamètre plus grand que la valeur correspondant au maximum.

CAVITE A DOUBLE PISTON. - Nous avons réalisé une variante présentant certains avantages et consistant en une cavité perturbée par deux pistons métalliques coaxiaux, le piston central étant fixe, l'autre pouvant se déplacer suivant l'axe commun grâce à un dispositif micrométrique, sans toutefois dépasser le niveau du piston fixe. (Fig.10) Ce dernier étant préréglé à une profondeur (p_2) choisie d'avance, l'accord s'effectue en déplaçant le piston mobile, dont la course est limitée d'un côté par la paroi de base du résonateur ($p_1=0$) et de l'autre par l'extrémité du piston fixe ($p_1=p_2$).

L'étalonnage en fréquence de ce type de résonateur nous a montré que les courbes $Y = f(X, q)$ $\left[Y = \delta \lambda / \lambda_0, X = p_1 / h_0, q = p_2 / h_0 \right]$ peuvent présenter un minimum par rapport à X , qu'on explique d'ailleurs par des considérations de pression de radiation. En effet le piston mobile agit sur des champs qui s'approchent d'autant plus de la configuration coaxiale que le piston fixe est plus enfoncé dans la cavité (que p_2 est plus grand). Or, dans un résonateur coaxial on sait qu'au voisinage d'une base $E < H$. Le déplacement vers l'intérieur de la base, ou d'une partie de la base, s'accompagne donc d'une diminution de la longueur d'onde résonnante. On prévoit donc que les courbes $Y=f(X, q)$ présentent des tangentes à l'origine négatives, nulle, ou positives, suivant les valeurs du paramètre q , qui mesure l'enfoncement initial du piston fixe.

La Fig.11 résume la situation dans le cas général: la position du plan A-B pour lequel $E = H^+$ ne dépend - toutes choses égales - que de l'enfoncement initial du piston fixe, et l'on comprend qu'il existe une position particulière de ce piston pour laquelle le plan A-B se confond avec la paroi de base du résonateur. Pour cette valeur particulière du paramètre ($q=q_0$) la courbe $Y=f(X,q_0)$ admet une tangente nulle à l'origine et l'étalonnage montre qu'elle peut-être représentée à mieux de 1% près par $Y=\beta X^2$ c'est à dire par $\delta\lambda/\lambda_0 = (p_1/h_0)^2$. Dans ces conditions la relation (III,33) devient:

$$(III,34) \quad \epsilon_r - 1 = 0.538 \frac{v}{v_0} \left[\left(\frac{p_{10}}{h_0} \right)^2 - \left(\frac{p'_1}{h_0} \right)^2 \right] = 0.538 \frac{v}{v_0} \frac{2p_0}{h_0} \beta \left(1 - \frac{\delta p}{2p_0} \frac{\delta p}{h_0} \right)$$

Pour des mesures sur un liquide de référence (benzène, heptane, tétrachlorure de carbone etc) contenu dans le même tube, on pourra écrire:

$$(III,35) \quad \frac{\epsilon_x - 1}{\epsilon_R - 1} = \frac{1 - \delta x / 2p_{10}}{1 - \delta R / 2p_{10}} \cdot \frac{\delta x}{\delta R}$$

δx et δR étant les déplacements du piston mobile nécessaires pour ramener la cavité en résonance, respectivement avec le diélectrique inconnu et de référence. On voit donc que la constante β qui n'est pas calculable théoriquement étant donné la complexité des champs dans ce type de résonateur, s'élimine. D'autre part le terme entre crochets diffère peu de l'unité, et peut d'ailleurs être précalculé.

3- Piston radial. L'expression (III,10) s'écrit alors, avec la notation habituelle:

$$(III,36) \quad \epsilon_r - 1 = \frac{\frac{1}{2}\pi c^2 \int_0^a \left[J_0^2(2.405 \frac{a-p}{a}) - J_1^2(2.405 \frac{a-p}{a}) \right] dp}{\frac{1}{2}\Delta_1}$$

Au voisinage immédiat de la paroi ($p \ll a$; $\frac{a-p}{a} \cong 1$) la fonction J_0

+Pour être rigoureux il faudrait tenir compte des unités et écrire plutôt: $E/H = \sqrt{p_0/\epsilon_0}$ comme il a été montré page 9

est sensiblement nulle et J_1 varie peu, étant au voisinage du maximum. Par conséquent l'expression précédente se réduit à :

$$(III, 37) \quad \epsilon_r - 1 = \frac{\pi c^2 \delta p}{\Delta_1} J_1^2(2.405) = 0.269 \frac{\Delta_2}{\Delta_1} = 0.269 \left(\frac{c}{b}\right)^2 \cdot \frac{\delta p}{h_0}$$

Toutefois, au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la paroi, le champ magnétique décroît, le champ électrique croît, et la situation tend à se renverser, le champ électrique dépassant en amplitude le champ magnétique. (Fig. 12) A partir de cette position, tout nouveau déplacement du piston vers l'intérieur de la cavité provoquera une diminution de la fréquence résonnante. Il y a donc, toutes choses égales, un maximum d'augmentation de fréquence correspondant à un déplacement radial $(\delta p)_M$ tel que :

$$(III, 38) \quad \frac{d}{dp} \int \left(J_0^2\left(2.405 \frac{a-p}{a}\right) - J_1^2\left(2.405 \frac{a-p}{a}\right) \right) dp = 0 \quad \text{pour } p = \delta p_M$$

c'est-à-dire pour :

$$(III, 39) \quad J_0^2\left(2.405 \frac{a - \delta p_M}{a}\right) - J_1^2\left(2.405 \frac{a - \delta p_M}{a}\right) = 0$$

Equation dont la solution graphique est donnée par la Fig. 12 :

$$(III, 40) \quad \delta p_M = 0.41 a$$

Le déplacement efficace maximum $(\delta p)_M$ ne dépend donc pas du diamètre du piston, dans la mesure toutefois où celui-ci ne bouleverse considérablement la configuration initiale des champs.

Pour ces raisons l'utilisation d'un piston radial doit être limitée à la mesure d'échantillons diélectriques ne provoquant que de très faibles abaissements de fréquence et ne convient pas à l'étude des corps qui nous intéressent.

IV. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

La détermination de la constante diélectrique d'après la méthode indiquée précédemment ne nécessite qu'un équipement relativement modeste dont la pièce maîtresse est une cavité E_{010} .

1) Considérations sur la détermination de $\text{tg } \delta$.

L'angle des pertes apparaît sous la forme d'une grandeur proportionnelle à la différence entre la surtension du résonateur vide (Q_0) et du même résonateur contenant l'échantillon (Q').

Si G_0 représente la conductance du résonateur vide et g la conductance de l'échantillon, la conductance de l'ensemble sera :

$$(IV,1) \quad G' = G_0 + g$$

On peut introduire les facteurs de surtension en tenant compte de la relation générale :

$$(IV,2) \quad G = \omega C/Q$$

Dans la mesure où la condition (III,6) est satisfaite, la conductance g peut être exprimée en fonction des dimensions géométriques de l'échantillon et de sa "conductibilité" σ ou, encore, de son ANGLE DE PERTE (I,8) $\text{tg } \delta$

$$(IV,3) \quad g = \frac{\pi b^2}{h} \sigma = \frac{\pi b^2}{h} \omega \epsilon' \text{tg} \delta$$

dans ces conditions, la relation (IV,1) devient :

$$(IV,4) \quad \frac{\pi b^2}{h} \omega \epsilon' \text{tg} \delta = \omega C_0 \left[\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} \right]$$

En tenant compte des relations (II,19) et (III,23)

Q est d'autant meilleure que la puissance P_2 prélevée pour la mesure est plus grande, ce qui entraîne un abaissement correspondant du facteur de surtension.

D'autres expérimentateurs⁽³⁾ ont constaté également que les surtensions mesurées sont nettement plus faibles que les valeurs calculées d'après (IV,6). Ils ont préféré, pour tenir compte de cet écart, introduire la notion de "pénétration efficace", ce qui revient à supposer que la pénétration du champ électromagnétique dans le métal des parois est supérieure à sa valeur théorique.

Toutefois des études effectuées sur le couplage des résonateurs⁽⁷⁾ montrent bien que, pour un même résonateur, la surtension varie avec les conditions d'excitation et de détection, ce qui confirme la relation (IV,7).

Il ressort de l'équation (IV,7) que le facteur de surtension expérimental ne doit pas être considéré comme une constante du résonateur, mais, plutôt, de l'ENSEMBLE formé par le résonateur, les organes de couplage, de détection et de mesure.

On voit donc qu'entre la mesure de Q_0 et de Q' les conditions de couplage et de détection doivent rester identiques sinon la différence des deux surtensions n'est pas entièrement imputable aux pertes diélectriques, d'où source d'erreur sur $\tan \delta$.

Pour toutes ces raisons on comprend l'importance et l'avantage de la méthode de zéro qui, en maintenant constante la fréquence de la source, permet de comparer, dans les meilleures conditions expérimentales les deux

facteurs de surtension, et d'éliminer ainsi une importante cause d'erreur sur $\text{tg } \delta$.

Le dispositif qui met en oeuvre la mesure de $\text{tg } \delta$ est un COMPARATEUR DE CAVITE que nous avons construit dans ce but au Laboratoire de Chimie Physique.

2) Comparteur de cavité.

Le schéma de la figure 14 représente la partie électronique proprement dite qui comprend essentiellement un Klystron Reflex (type KR117), les tensions stabilisées de la cavité et du réflecteur, cette dernière électrode étant en plus attaquée par une tension en dent de scie à 100c/sec. et d'amplitude variable de 15 à 50 volts suffisante pour provoquer le balayage complet en fréquence d'un des modes d'oscillation du Klystron.

Une fraction de la tension en dent de scie attaque les plaques horizontales d'un tube cathodique dont les plaques verticales sont reliées, par l'intermédiaire d'un commutateur électronique et d'amplificateur à gain élevé aux signaux provenant, après détection, de 2 cavités électromagnétiques.

Pour éviter la déformation des courbes provoquée par l'amplification à gain élevé d'une tension unidirectionnelle, on a bloqué le faisceau électronique du tube cathodique pendant l'ALLER de la dent de scie, les électrons n'arrivant à l'écran que pendant la durée très brève du RETOUR.. Le schéma de ce dispositif est donné dans la figure 13. On arrive ainsi à obtenir, après amplification avec des gains de l'ordre de 200.000, des courbes pratiquement

dépourvues de déformation. La perte de luminosité entraînée par l'utilisation du temps très bref du retour peut être partiellement compensée par la post-accélération du faisceau électronique, et l'emploi d'écrans bleus particulièrement actiniques. Dans ces conditions, des photos peuvent être prises au 50ème de sec. avec un diaphragme F: 4 sur film 24 x 36 de 31° Scheiner.

La photo de la figure 15 montre la réalisation de l'ensemble indiqué par le schéma de la fig. 14.

L'onde modulée en fréquence émise par le klystron se propage dans un système coaxial qui aboutit à 3 cavités électromagnétiques convenablement excitées et suffisamment découplées aussi bien entre elles que par rapport à la source (fig.14).

Deux de ces cavités sont du type E_{010} à pistons d'accord - qui seront décrites par la suite - la troisième une cavité du type H_{011} montée en absorption et dont le facteur Q très élevé (voisin de 40.000) permet de faire apparaître sur les courbes des deux autres cavités une légère perturbation qui servira de POINTÉ DE FREQUENCE. La cavité H_{011} n'est autre qu'un "ECHOBOX" des surplus alliés dont le déplacement du réflecteur a été rendu solidaire de la broche d'une tête micrométrique.

Nous n'insisterons pas sur la construction et les propriétés des ECHO-BOX qui ont fait l'objet de publications détaillées.

Des coaxiaux de longueur variable, placés convenablement, permettent de doser la réaction de la cavité H_{011}

sur les cavités E_{01} , et de contrôler ainsi l'AMPLITUDE de la perturbation indicatrice de fréquence apparaissant sur les tracés oscillographiques des courbes de résonance de ces deux cavités.

Toutefois la modulation de fréquence de l'onde émise par le klystron entraîne une modulation parasite d'amplitude qui est gênante dans l'attaque des cavités à faible coefficient de surtension. Or, ce cas se présente quand la cavité contient un échantillon absorbant qui abaisse la surtension du résonateur et le rend ainsi sensible à la modulation d'amplitude de l'onde incidente. C'est une des raisons principales pour laquelle la méthode dynamique n'a pas été utilisée pour des mesures précises (2 à 3%) de $\tan \delta$.

Nous avons réussi à éliminer cette source d'erreur sur $\tan \delta$ grâce à un dispositif très simple permettant d'ECRETER l'onde incidente à un niveau de puissance convenable, et d'obtenir ainsi une onde d'amplitude sensiblement constante dans un intervalle de fréquence suffisamment grand pour couvrir la bande passante du résonateur chargé par l'échantillon diélectrique.

Ce dispositif, monté en dérivation sur la source peut être constitué soit par une cavité résonnante à surtension faible et variable ⁽⁸⁾, soit, plus simplement, par un câble coaxial de longueur variable terminé en court-circuit.

Les oscillogrammes des fig. 17 et 18 montrent l'efficacité du dispositif d'écrétage. En effet, la fig.17, dont

l'aspect est bien connu, représente l'onde émise par le klystron et la fig.18 l'onde après écrétage les abscisses étant des fréquences et l'ordonnée des amplitudes. On voit l'apparition d'un PALIER DE PUISSANCE autour de la fréquence centrale.

C'est cette onde écrétée qui attaque les cavités E_{010} assurant une excitation à niveau de puissance constant, dans un intervalle de fréquence qui ne dépend que des caractéristiques du klystron émetteur.

Les courbes de résonance des deux cavités E_{010} apparaissent simultanément sur l'écran de l'oscillographe et peuvent être photographiées par la technique conventionnelle. On vérifié, après agrandissement convenable, la quadrati-
cité de la détection en comparant le tracé obtenu avec le tracé calculé en rapportant la courbe à ses propres axes. Par un choix convenable des cristaux détecteurs qu'on a avantage à adapter à la boucle de sortie du résonateur par un tronçon de coaxial de longueur variable, on arrive à obtenir des courbes quadratiques à 1%.

La figure 19 montre deux courbes de résonance photographiées sur l'écran du tube cathodique, le sommet de l'une d'elle portant le marqueur de fréquence de la cavité

H_{011} .

3) La cavité E_{010} accordable.

La pièce maitresse du dispositif est constituée par une cavité E_{010} , dont la longueur d'onde résonnante est

reliée à son rayon a par l'équation (III,3) qu'on peut mettre sous la forme:

$$(IV,10) \quad \lambda_0 = 2.610 a$$

Le diamètre réalisé est de :

$$2a = 6,8930 \pm 0,0003 \text{ cm?}$$

vérifié par le Laboratoire National de l'Armement.

Ceci correspond à une longueur d'onde de résonance:

$$\lambda_0 = 9,001 \pm 0,001 \text{ cm.}$$

La précision de 0,01% sur la longueur d'onde résonnante à vide restera illusoire si la surtension de la cavité n'atteint pas une valeur aussi voisine que possible de la limite théorique.

Un appareil du type de la fig.20 donne des résultats médiocres. En effet, la solution de continuité entre paroi latérale et basses est équivalente à une résistance de contact dans laquelle les courants longitudinaux (créés par le champ magnétique circonférentiel) dissipent de l'énergie et provoquent un abaissement non négligeable du facteur de surtension.

Nous avons préféré construire une cavité suivant le schéma de la fig.21 qui élimine ces inconvénients.

La paroi latérale et une des bases y sont usinées dans le même bloc de laiton, l'autre base étant remplacée par un réflecteur SANS CONTACT MECANIQUE AVEC LA PAROI formant transformateur d'impédance quart d'onde. Ce dispositif permet de réaliser au plan A B un COURT-CIRCUIT HYPER-

FREQUENCE qu'on peut aisément, d'après des considérations classiques en hyperfréquences, rendre 10.000 fois plus efficace que le contact mécanique existant en C-D.

En effet, soit r la résistance électrique du contact mécanique réalisé en C D et Z_1 , Z_2 les impédances caractéristiques des coaxiaux quart d'onde I et II. On sait que l'impédance d'entrée du système ainsi formé, rapportée au plan A B est donnée (avec les notations de la figure 19) par la formule connue de la théorie des lignes :

$$(IV, II) \quad Z_{(AB)} = \left[\frac{Z_1}{Z_2} \right]^2 \cdot r = \left[\frac{\ln \frac{a}{2.42}}{\ln \frac{a}{d}} \right]^2 \cdot r = \left[\frac{\frac{\Delta a}{2}}{\ln \frac{a}{d}} \right]^2 \cdot r.$$

En laissant 7/10 m/m de jeu sur le diamètre du réflecteur ($2a = 0,07$) par rapport au diamètre de la cavité ($2a = 7$ cm) et en prenant $d = 2,5$ cm la relation précédente permet d'écrire:

$$(IV, 12) \quad Z_{AB} \cong 10^{-4} \cdot r$$

ce qui montre que l'ensemble se comporte bien au niveau A B comme un court-circuit 10.000 fois moins résistant que le court-circuit réel existant au niveau C D.

Les pistons métalliques mobiles ont été exécutés en tenant compte de ces mêmes considérations, la discontinuité inévitable dans la paroi interne du résonateur étant compensée par transformateur quart d'onde (fig.22). Compte tenu de la relation (III,6) et du graphique de la fig.9 le diamètre (2C) du piston axial a été choisi tel que

$$c/a = 0,25.$$

Ce qui donne : $2c = 1,72 \text{ cm}$ et $\alpha = 0,101$

La hauteur h_0 de la cavité n'agit pas sur la longueur d'onde résonnante, par contre la surtension croît avec h_0 . Néanmoins pour ne pas créer la possibilité d'exciter d'autres modes résonnants au voisinage de la même fréquence, on ne dépassera pas une hauteur supérieure au diamètre.

Pratiquement, nous avons adopté $h_0 = 6,50 \text{ cm}$.

En ce qui concerne le résonateur de la fig. 23, les deux pistons sont du type sans contact, avec découplage quart d'onde. Le facteur de surtension de la cavité vide est de l'ordre de 10.000, constant aux erreurs expérimentales près, pour toute la course du piston mobile. L'échantillon diélectrique repose sur le piston fixe, ce qui est un avantage par rapport à la cavité à piston unique, dans laquelle l'échantillon était entraîné par le mouvement du piston. Un autre avantage de ce type de résonateur réside dans le fait qu'il est possible de faire des mesures relatives de constantes diélectriques sans étalonnage préalable, et de réduire les calculs à leur plus simple expression. En effet la constante diélectrique apparaît -à un facteur correctif de l'ordre de quelques % près- comme le rapport de deux longueurs dont les valeurs sont lues directement sur l'échelle du dispositif micrométrique actionnant le piston mobile.

Les dimensions principales du résonateur à double

piston construit au Laboratoire sont :

diamètre (a) = $6,7967 \pm 0,0005$ cm.

Hauteur (H) = 7,0 cm.

diamètre piston fixe (c_2) = 1,78 cm

diamètre piston mobile (c_1) = 3,52 cm.

La position du piston fixe pour laquelle on aura $y = \int x^2$ (voir pag 22) a été déterminée expérimentalement et correspond à un enfoncement $p_2 = 2,98$ mm.

La surtension théorique des résonateurs ainsi réalisés -en tenant compte de leur surface interne argentée- calculée d'après (III,6) est de 19.000.

L'excitation du résonateur et son couplage au détecteur s'effectuent à l'aide de boucles dont le plan passe par l'axe de la cavité. Le courant hyperfréquence circulant dans la boucle d'excitation crée un champ magnétique confiné à l'intérieur de la cavité qui, à son tour, induit dans la boucle de sortie une tension de même fréquence, qu'on applique à un détecteur convenable (cristal semi-conducteur au germanium fabriqué par Westinghouse, type WG2, ou au silicium, fabriqué par Sylvania, type IN 23). Pratiquement les boucles de couplage abaissent la surtension aux environs de 15.000, valeur qu'il n'est d'ailleurs pas indiqué de dépasser à cause des difficultés de mesures.

V. TECHNIQUE DES MESURES.

A) MESURE DES ϵ_r

La détermination de la constante diélectrique des solides ou liquides par la méthode de zéro proposée est une opération extrêmement simple dont la durée -après mise en route de l'appareillage- ne dépasse pas une minute.

On utilise avantageusement le tube cathodique en tant qu'indicateur de zéro. A cet effet, on fait coïncider sur l'écran du tube cathodique le sommet de la courbe de résonance de la cavité E_{010} vide avec le pointé de fréquence provoqué par la cavité H_{011} . En introduisant l'échantillon diélectrique, la courbe de résonance de la cavité E_{010} glisse parallèlement à l'axe horizontal et peut même disparaître de l'écran du tube cathodique. En tournant la tête micrométrique - de façon à retirer le piston dans le cas du piston axial - on ramène le sommet de la courbe en coïncidence avec le même pointé de fréquence SANS MODIFIER LES CONDITIONS EXISTANTES DU COTE KLYSTRON, SYSTEME DE TRANSMISSION ET DE COUPLAGE HYPERFREQUENCE.

La différence de lecture des deux positions de la tête micrométrique donne δp qui est relié à ϵ_r par la formule (III,33). δp doit être connu à $\pm 1\%$ ce qui limite à 0,200 mm. la plus petite valeur de cette différence mesurable à $\pm 1\%$ avec une tête micrométrique dont la précision de lecture est de 0,002 mm. On agira donc, soit

sur le diamètre de l'échantillon diélectrique (en restant dans les limites imposées par (III,6) soit sur la pénétration initiale du piston dans la cavité. (P_0 , fig.6 et 7).

Toutefois, pour calculer ϵ_r d'après (III,33) il faut déterminer une fois pour toutes le coefficient β .

Ceci est possible de deux manières:

a) à partir de la relation (III,27) en utilisant un ondemètre de référence,

b) à partir de la relation (III,27) en utilisant un diélectrique de référence.

Nous avons utilisé les deux méthodes: suivant a) en nous servant de l'ondemètre type B7/15 de la C. .F. et suivant b) avec du benzène, de l'heptane, des baguettes soigneusement rodées de quartz fondu.

Les deux méthodes concordeht et donnent:

$$\beta = 2,3 \pm 0,1$$

L'erreur de 5% sur β n'introduit qu'une erreur inférieure à 1% sur la constante diélectrique comme on peut s'en rendre compte d'après la formule (III,33)

Dans le cas des liquides on utilise des tubes de quartz ou verres peu absorbants, dont les parois sont minces par rapport au diamètre. Dans ces conditions l'état initial correspondra à la cavité + tube vide, et la formule (III,33) s'applique sans correction due à la présence du tube, b étant le diamètre intérieur du tube.

Le choix du diamètre intérieur du tube sera déterminé par la nature du diélectrique en tenant compte de

la condition (III,6). Ainsi pour notre résonateur ($2a \simeq 70\text{mm}$) et pour les liquides dont la constante diélectrique ne dépasse pas 5, le diamètre intérieur maximum compatible avec (III,6) sera de 1,4 mm. Toutefois, pour les diélectriques absorbants ($\epsilon'' \geq 0,5$ environ) ce diamètre est trop grand et il faudra choisir des tubes dont le diamètre intérieur soit de l'ordre de 0,5 mm et en-dessous. Le procédé le moins coûteux pour obtenir ces tubes consiste à refiler à chaud des tubes de quartz transparent.

La détermination du diamètre peut se faire en utilisant un liquide étalon (benzène, heptane), et la relation (III,33) qui permet d'obtenir en bloc le coefficient $0,538 \frac{V}{V}$ qui est une constante du tube et de la cavité.

Les mesures à basses températures peuvent s'effectuer en entourant la cavité d'une chemise dans laquelle circule grâce à une pompe, refroidi par l'air liquide. Ou encore, plus simplement en plaçant la cavité dans une enceinte de liège et en remplissant l'espace entre la cavité et le liège par de la glace carbonique. On arrive ainsi aisément à -60°C . Si on désire descendre plus bas ces moyens simples ne sont pas suffisants et un équipement plus important est nécessaire, surtout pour maintenir la température constante pendant les mesures. Ceci est, en effet un point important étant donné que la fréquence de résonance d'une cavité E_{010} est définie par son rayon. Une variation du rayon par dilatation ou contraction pendant la mesure de la constante diélectrique introduit

inévitablement une erreur sur cette dernière⁽⁺⁺⁾. On aura donc avantage, à défaut d'une régulation convenable de température, d'utiliser des cavités en invar. Toutefois, ce métal est couteux et difficile à usiner. A titre de suggestion, on pourrait tourner la difficulté en introduisant dans une cavité en laiton un CYLINDRE DE QUARTZ argenté sur sa face intérieure. La fréquence résonnante échappera ainsi à toute influence de la température.

Les mesures à températures de l'ordre de +50°C s'effectuent en tenant compte des mêmes considérations, le moyen de chauffage à employer étant un cordon d'amiante contenant à son intérieur un fil en nickel-chrome, le tout entourant la cavité.

Finalement la condition (III,6) et la relation (IV,10) nous donnent les limites d'application de la méthode.

Ainsi, à la longueur d'onde de 10 cm. la méthode permet la détermination à $\pm 1\%$ des constantes diélectriques comprises entre 1 et 60 environ, tandis qu'à la longueur d'onde de 3 cm. la même méthode ne permet d'obtenir la même précision que pour des constantes diélectriques comprises entre 1 et 10 environ; ceci pour le même diamètre minimum d'échantillon (0,35 mm).

(++) Le glissement relatif de fréquence d'une cavité ϵ_{010} est relié au coefficient de dilatation thermique du métal dont elle est usinée par : $\delta\lambda/\lambda = \alpha \Delta t$
 En utilisant la relation (III,27), nous avons trouvé pour le laiton $\alpha = 1,84 \cdot 10^{-5}$ entre +20°C et -60°C, en bon accord ($\pm 1\%$) avec la valeur donnée dans les tables.

B) MESURE DE $\text{tg } \delta$.

La différence des facteurs de surtension qui intervient dans la formule (IV,5) peut se mettre avantageusement sous la forme :

$$\frac{\delta \lambda' - \delta \lambda_0}{\lambda_0}$$

$\delta \lambda'$, $\delta \lambda_0$ étant les largeurs de bande à mi-hauteur (à condition que la détection soit quadratique) λ_0 la longueur d'onde résonnante qui est la même pour le résonateur vide ou contenant l'échantillon.

Sur l'écran du tube cathodique apparaît, simultanément, grâce au commutateur électronique, les courbes de résonance de la cavité de mesure contenant l'échantillon et de la cavité de référence vide. On s'arrange à ce que cette dernière possède un facteur de surtension sensiblement égal au facteur de surtension de la cavité de mesure vide.

Dans ces conditions, en photographiant l'image des deux courbes de résonance par la technique courante on peut mesurer sur le même cliché après agrandissement convenable la différence: $l' - l_0 = A(\delta \lambda' - \delta \lambda_0)$

Le coefficient A se détermine en étalonnant l'axe des abscisses du tube cathodique en fréquences, opération réalisable en utilisant la cavité E_{010} en ondemètre (III,27) ou encore la cavité H_{011} suivant la technique bien connue. Mesures dynamiques. La méthode de détermination de ϵ'' par photographie de la courbe de résonance permet des

mesures rapides en variation de température. En effet, en laissant se réchauffer dans la cavité (maintenue à une température choisie d'avance) un échantillon refroidi dans l'azote liquide, on pourra suivre, dans un intervalle de temps de quelques minutes, l'évolution de la courbe de résonance sur l'écran de l'oscillographe. Les photos de la fig. 24 montrent l'évolution de la courbe de résonance de la cavité contenant un échantillon de n-Heptanol-1 au passage par le point de fusion (-35°C) comparée à la courbe de résonance de la cavité de référence. Les courbes de la fig. 24 ont été obtenues en maintenant la cavité de mesure à -30°C et en introduisant l'échantillon de n-Heptanol-1 préalablement refroidi dans l'azote liquide. Au passage par le point de fusion la vitesse d'échauffement est donc suffisamment lente ($0,3^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ environ) pour nous permettre la mesure de la température de l'échantillon à $\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$ près.

La meilleure précision (2 à 3%) est obtenue pour ϵ'' compris entre 5 et 0,005. Au dessous de cette dernière valeur, la différence ($l'-l_0$) s'approche dangereusement de l'erreur commise sur chacun de ses termes.

En résumé, la méthode décrite permet de mesurer les constantes diélectriques des liquides ou solides à $\pm 1\%$ près, jusqu'à $\epsilon_r \approx 100$ à la longueur d'onde de 10 cm. et au-dessus, associée à des ϵ'' variant de 0,005 à 5. Pour les diélectriques dont la constante ne dépasse pas 10, la même méthode permet des mesures à

$\pm 1\%$ à la longueur d'onde de 3 cm. Toutefois, au des-
de $\lambda = 3$ cm. le diamètre des cavités E_{010} devient
trop petit pour être utilisé avec des échantillons
de diamètres raisonnables; par contre, dans le domaine
décimétrique ces mêmes cavités deviennent par trop
encombrantes. Pour conclure, le spectre des longueurs
d'ondes qu'on peut couvrir avec la méthode proposée
s'étend de 3 à 15 cm. et convient aux diélectriques
pour lesquels $\epsilon' < 100$ et $\epsilon'' < 5$.

ANNEXE.- CALCUL de la RELATION (III,6)

Le champ dans le diélectrique de rayon b est donné par:

$$(A,1) \quad E_e = J_0(kr) \quad \text{où } r \text{ varie de } 0 \text{ à } b.$$

avec:

$$(A,2) \quad k_e = (2\pi/\lambda_0) \sqrt{\epsilon_r}$$

En tenant compte de (III,3) on peut écrire E_0 étant le même avec ou sans diélectrique:

$$(A,3) \quad E_e = J_0(2,405 \frac{r}{a} \sqrt{\epsilon_r})$$

en développant en série J_0 et en nous limitant aux termes en $(\frac{r}{a})^2$ on obtient:

$$(A,4) \quad E_e = 1 - \frac{(2,405)^2}{2^2} \cdot (\frac{r}{a})^2 \cdot \epsilon_r$$

de même pour le champ occupant le même volume en absence d'échantillon:

$$(A,5) \quad E_0 = 1 - \frac{(2,405)^2}{2^2} \cdot (\frac{r}{a})^2$$

Pour que la différence des carrés de ces deux champs (E_e et E_0) soit inférieure à $\frac{1}{2}\%$ il faut que:

$$(A,6) \quad 2 \frac{(2,4)^2}{2^2} \cdot (\frac{r}{a})^2 (\epsilon_r - 1) \leq \frac{1}{2} 10^{-2}$$

En posant $r=b$ on obtient la relation (III,6) :

$$(A,7) \quad (\frac{b}{a}) \sqrt{\epsilon_r - 1} \leq 1/25$$

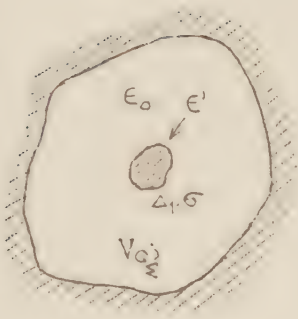


Fig. 2

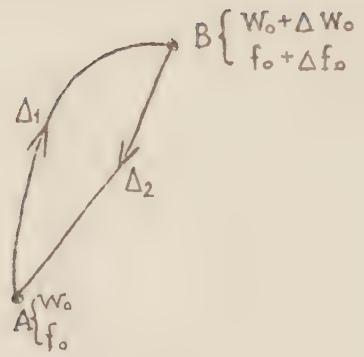


Fig. 3

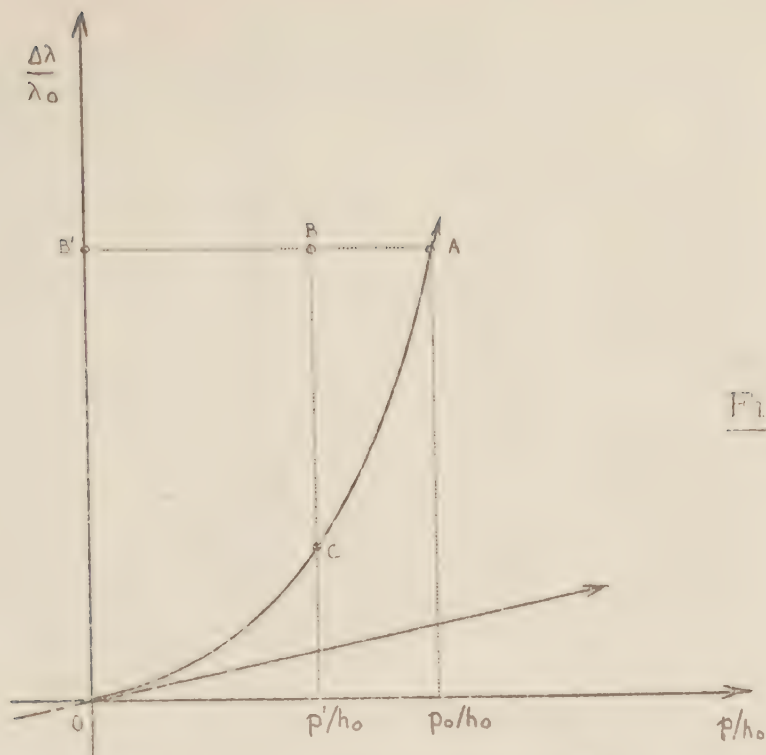


Fig. 6

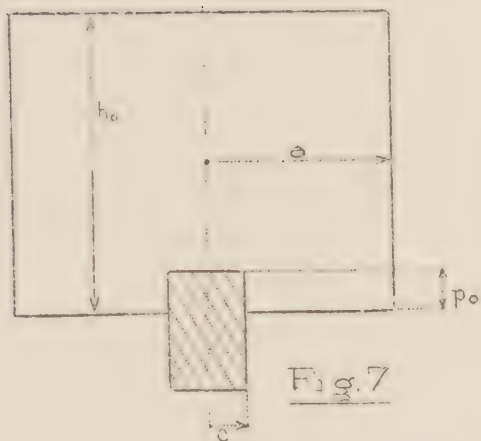


Fig. 7

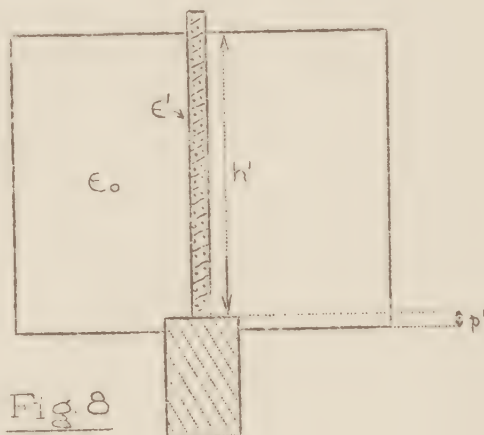


Fig. 8

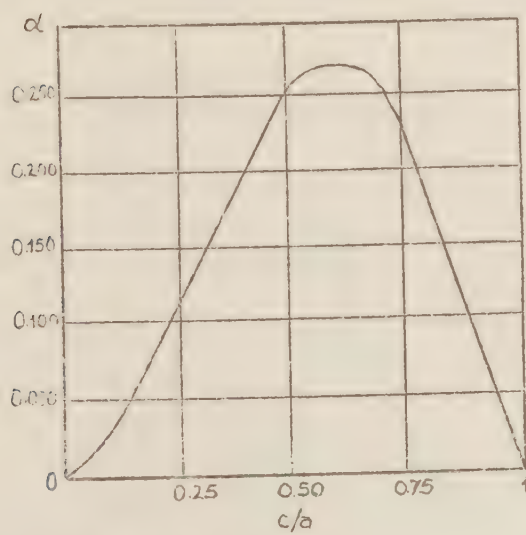


Fig. 9

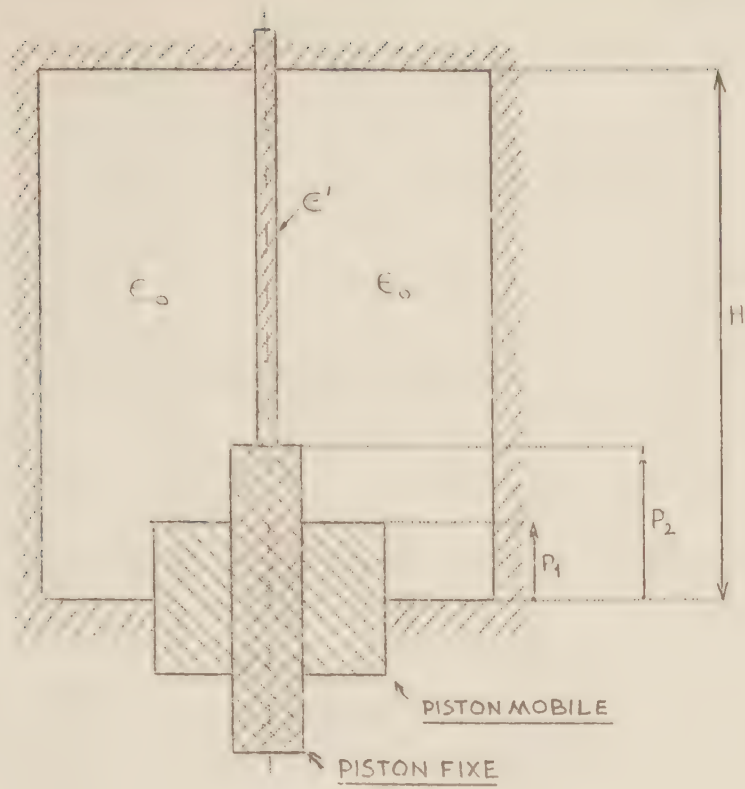


Fig. IO

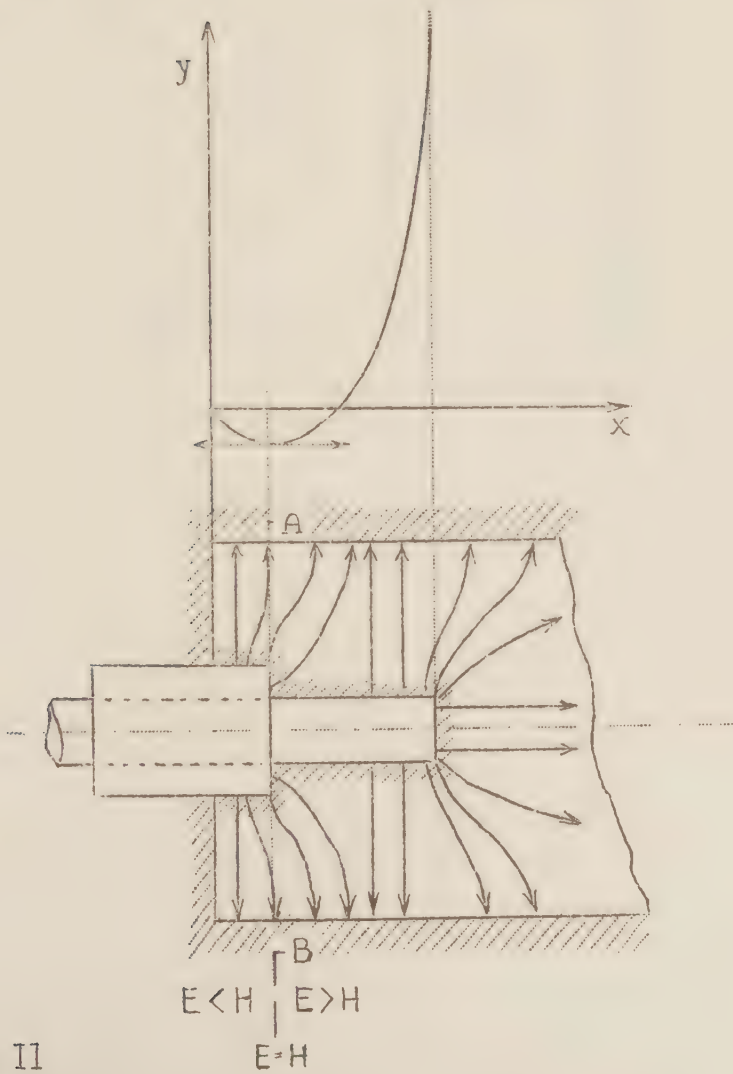


Fig. II

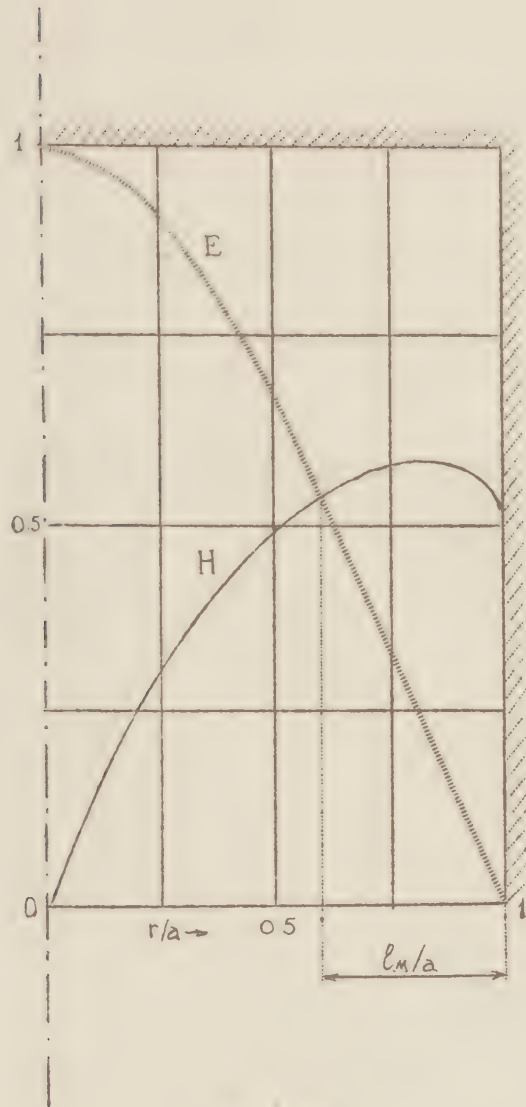


Fig. I2

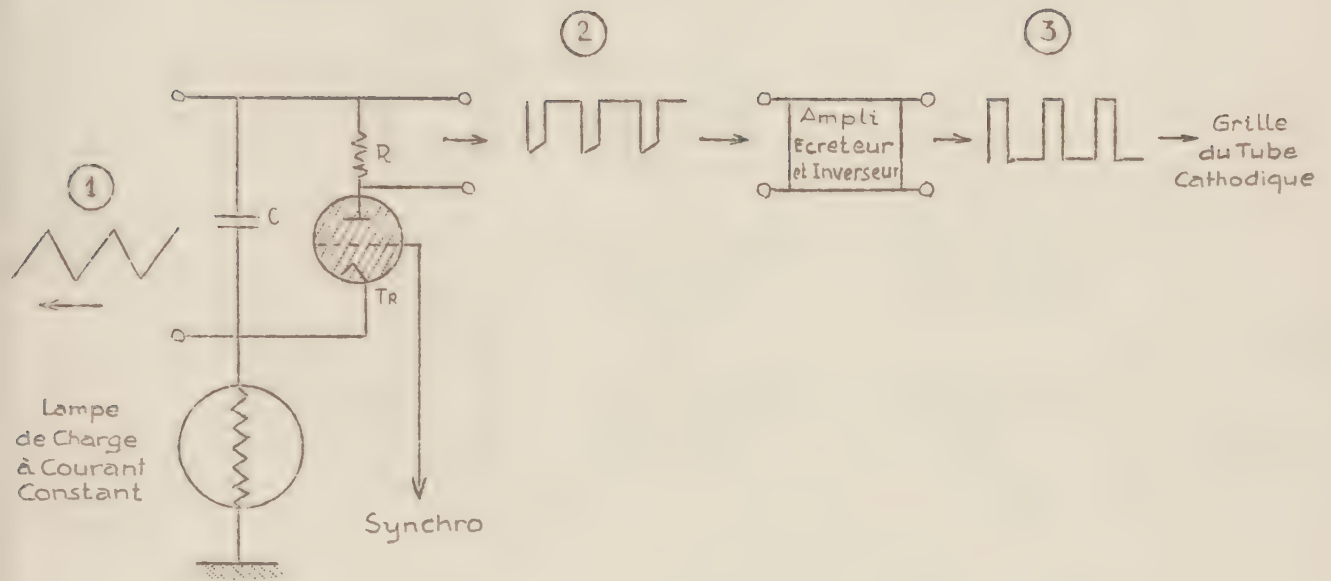
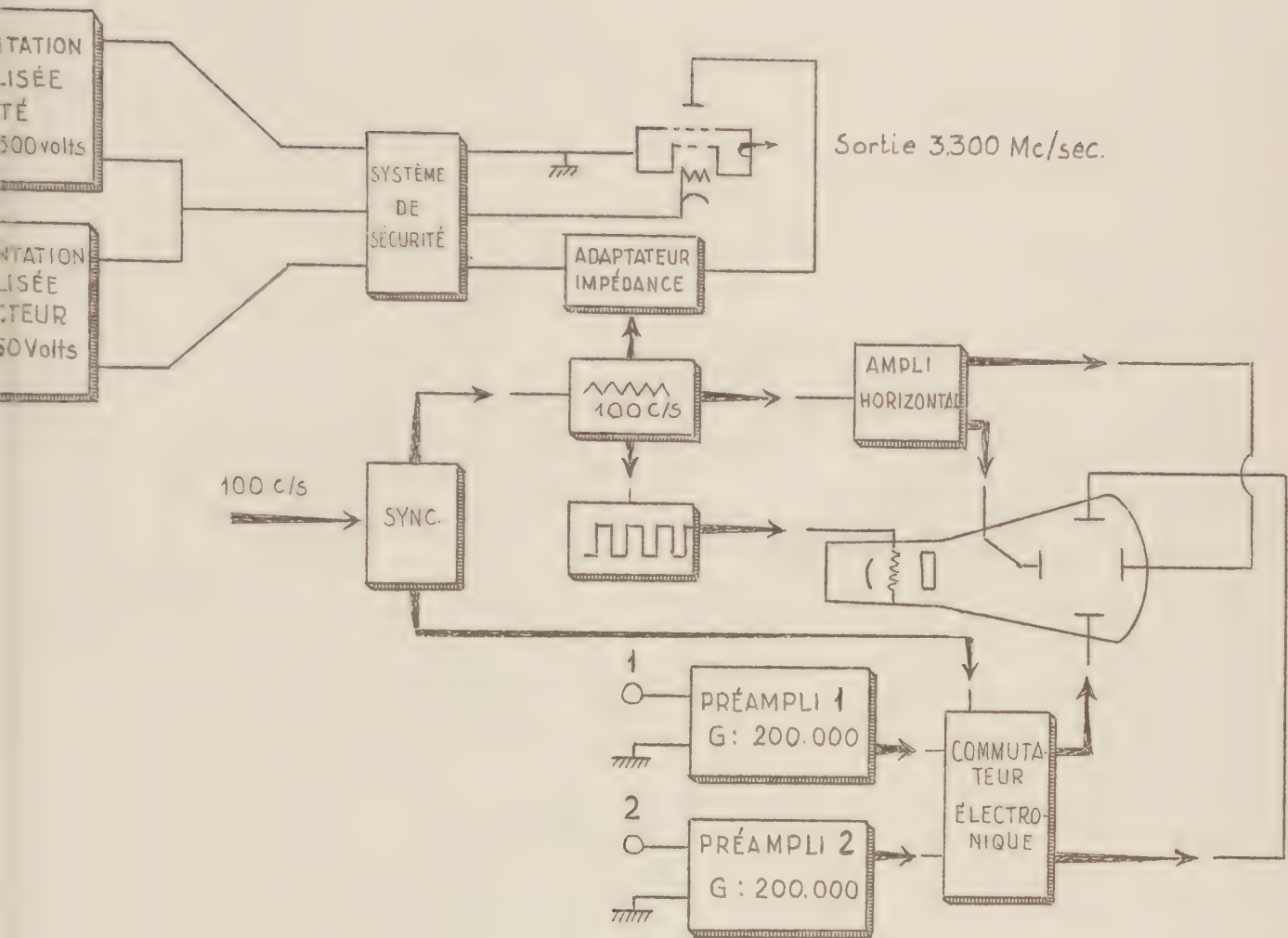


Fig. 13



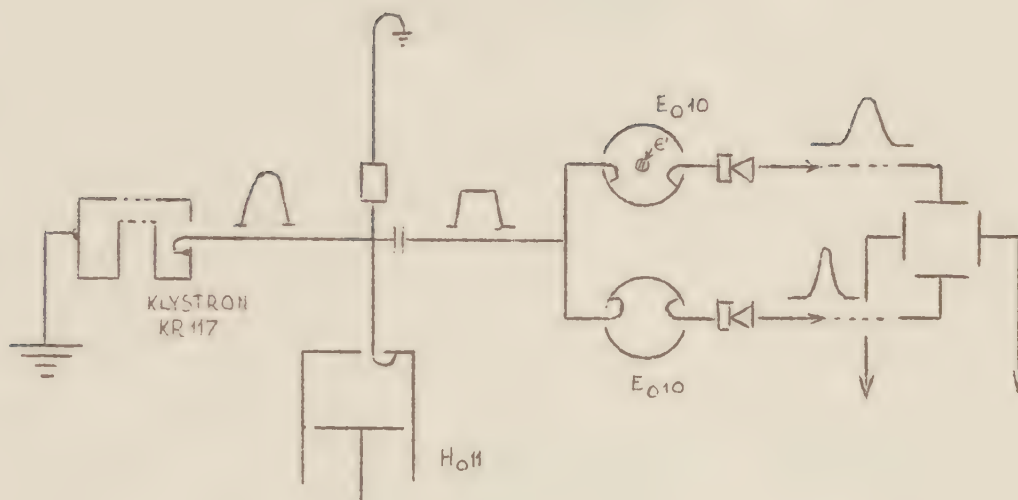


Fig. 16

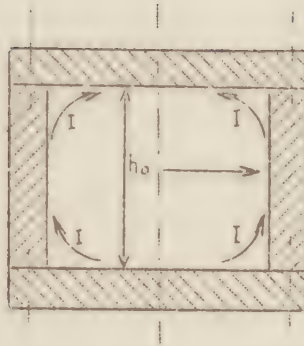


Fig. 20

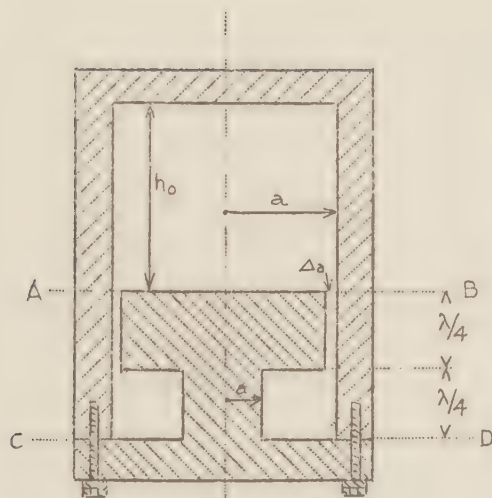


Fig. 21

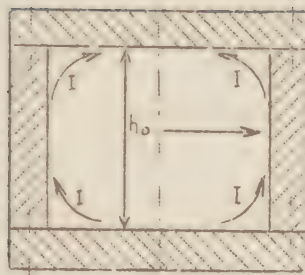


Fig. 20

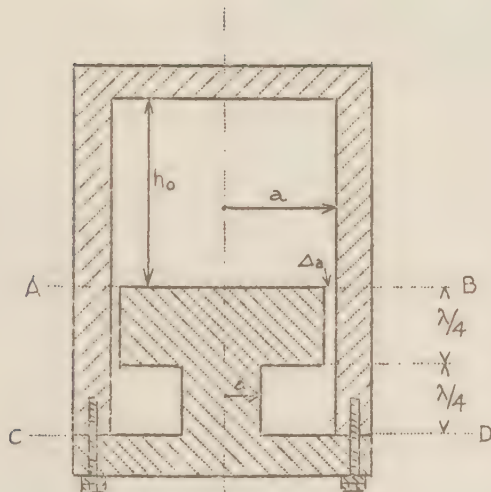


Fig. 21

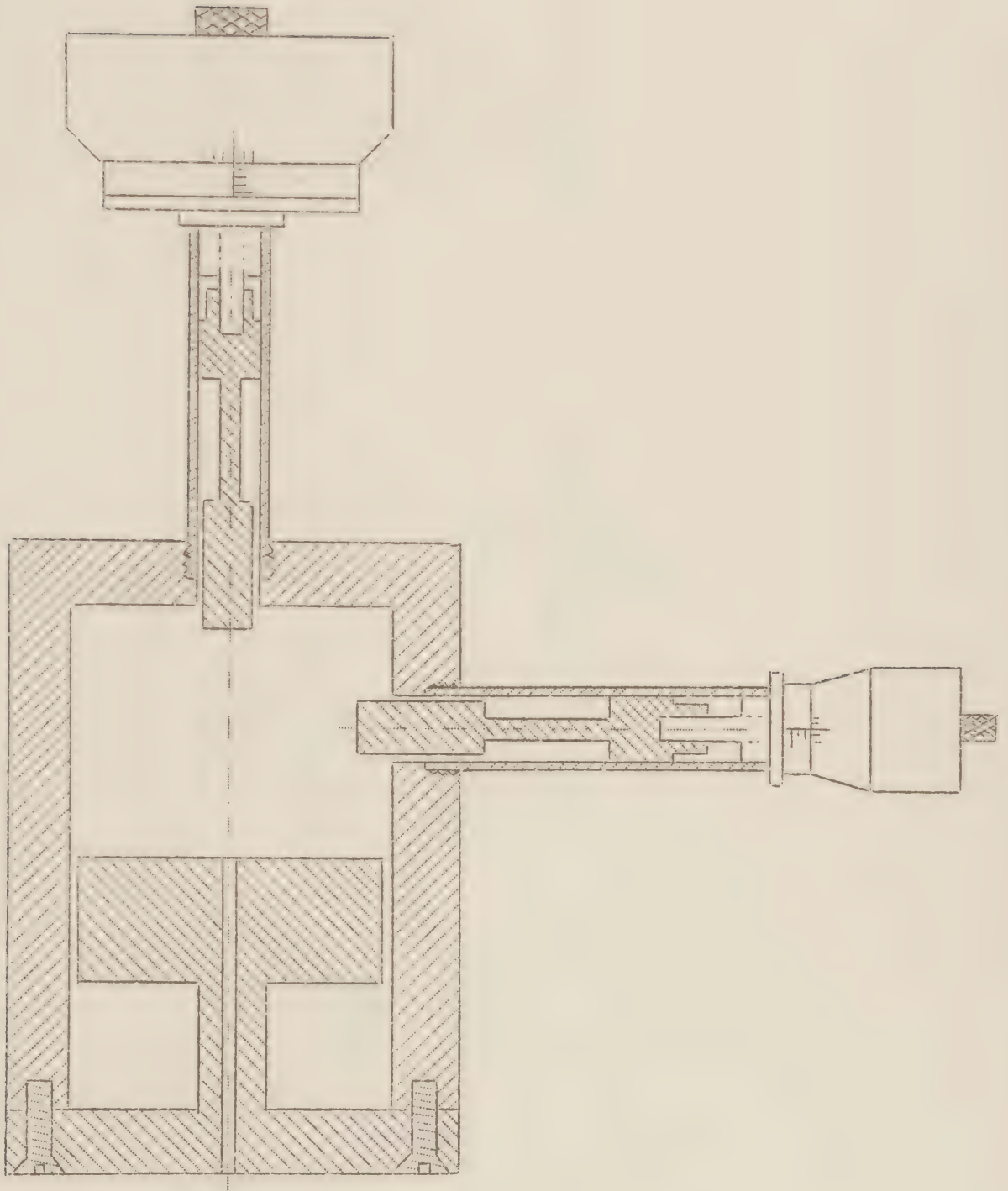


Fig. 22

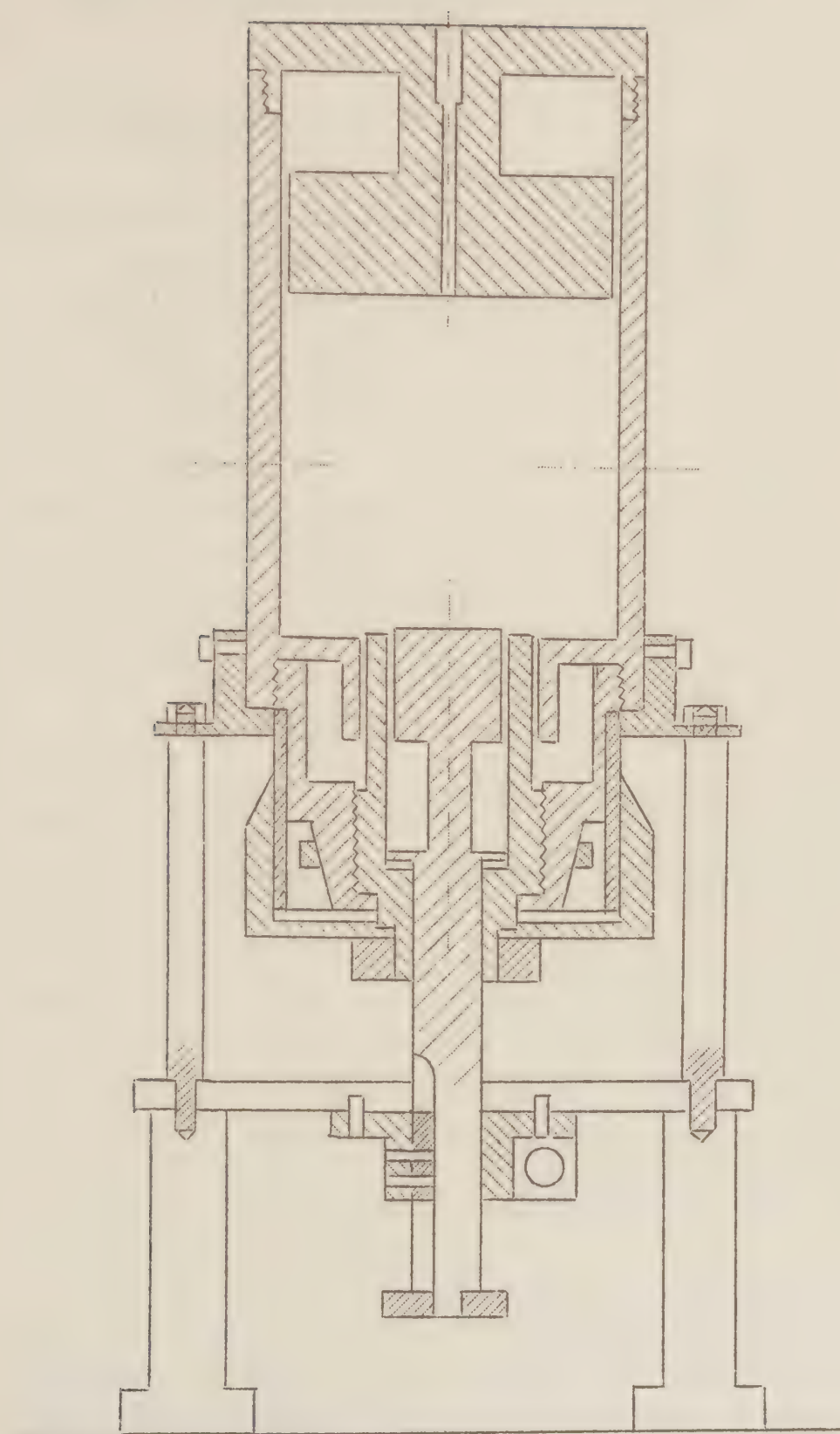


Fig. 23

ETUDE DE QUELQUES ALCOOLS ET ACIDES GRAS A $f=3.300\text{Mc/sec.}$ I.- INTRODUCTION.

Sous sa forme la plus générale, la dispersion diélectrique est un phénomène lié au déplacement avec inertie des charges électriques sous l'influence d'un champ électrique alternatif. L'équation de Maxwell qui relie le vecteur Induction électrique ($\vec{D}$) au vecteur Champ électrique ($\vec{E}$) par l'intermédiaire d'une constante (ϵ) spécifique du milieu n'est plus formellement valable qu'à condition d'écrire cette constante sous forme complexe ($\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$) le rapport des parties imaginaires et réelles exprimant la tangente de l'angle de déphasage entre ces deux vecteurs, déphasage dû précisément au déplacement "visqueux" des charges électriques dans le milieu considéré.

Généralement on considère trois modes d'action distincts du champ électrique sur le milieu diélectrique:

1° - Déplacement élastique des électrons (Polarisation électronique).

2° - Vibrations des dipôles autour d'une position d'équilibre. (Polarisation instantanée de BAUER ou résonnante de FROHLICH)

3° - Rotation avec frottement, ou passage d'un état d'équilibre à un autre séparé par une barrière de potentiel. (Dispersion de DEBYE).

Le premier mode d'action du champ électrique n'apporte une contribution sensible à la polarisation totale que dans le visible ou l'ultra-violet, c'est à dire à des fréquences au moins 10^6 fois supérieures à celles à laquelle nous avons effectués nos mesures, nous la négligerons par la suite.

Un des objets de notre travail consiste à préciser lequel des deux autres modes d'action est dominant en ondes centimétriques et de préciser son mécanisme.

Il est important de noter dès le début que la polarisation instantanée (de "libration") est indépendante de la température tandis que le mode d'action indiqué en 3° est caractérisé par un temps de relaxation τ relié à la longueur d'onde critique λ_c par:

$$(V,1) \quad \tau = \beta \frac{\lambda_c}{2\pi C}$$

C étant la vitesse de la lumière dans le vide et β un coefficient qui dépend de l'hypothèse faite sur le champ interne:

$$(V,2) \quad \beta = 1 \quad \text{Pour le champ d'ONSAGER}$$

$$\beta = \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{\epsilon_0 + 2} \quad \text{Pour le champ de LORENZ}$$

Le temps de relaxation varie avec la température et cette dépendance peut-être exprimée par une formule déduite de la théorie des vitesses absolues par EYRING et KAUFMANN (13):

$$(V,3) \quad \tau = \frac{h}{kT} e^{(F^\ddagger : RT)}$$

dans laquelle h est la constante de PLANCK, k celle de BOLTZMANN, R celle des gaz parfaits, T la température absolue et $F^\ddagger$ l'énergie libre d'activation, fonction de la hauteur $E^\ddagger$ de la barrière de potentiel et de l'entropie d'activation $S^\ddagger$ (en gros "largeur" de la barrière de potentiel) suivant:

$$(V,4) \quad F^\ddagger = E^\ddagger - TS^\ddagger$$

Remarquons que $F^\ddagger$ ne dépend que de l'entourage immédiat de la molécule c'est à dire de l'ordre à petite distance. (1,2,3)

L'énergie d'activation nécessaire pour surmonter la barrière de potentiel est fournie par l'agitation thermique. Un champ électrique extérieur produit sur cette barrière une perturbation que l'on peut considérer comme infiniment petite du premier ordre mais qui suffit à favoriser certaines orientations d'équilibre des dipôles aux dépens des autres et à produire ainsi une polarisation observable, proportionnelle à l'amplitude du champ. Le temps de relaxation est ainsi déterminé par la barrière de potentiel, elle-même fonction de la structure locale seule.

Toutefois cette théorie ne permet pas d'expliquer la brusque discontinuité des propriétés diélectriques de l'eau au passage par le point de fusion.

En effet, d'après la théorie exposée, une discontinuité dans le temps de relaxation signifie nécessairement et quelque soit l'hypothèse sur le champ interne, une variation également brusque de $F^{\neq}$ et par conséquent de la structure locale. Or, il a été établi (par rayons X par exemple) que la structure locale est pratiquement la même entre $+1$ et -1 °C dans l'eau et dans la glace. Si donc le temps de relaxation n'est fonction - par l'intermédiaire de la barrière de potentiel - que de la structure locale, on doit s'attendre à une variation progressive et non brusque de τ au passage par le point de fusion.

Il a été proposé⁽¹⁾ d'expliquer ce fait expérimental en reliant le temps de relaxation non plus à une barrière de potentiel rigide dans l'espace et dans le temps, mais aléatoire, capable de s'évanouir pour se reformer ailleurs. Dans le cristal, où la durée de vie des édifices intermoléculaires est pratiquement infinie on peut parler d'une barrière de potentiel rigide aussi bien dans le temps que dans l'espace. Dans un liquide, même au voisinage du point de congélation, la durée de vie des édifices intermoléculaires est, au contraire, limitée. Tout se passe comme si avant qu'un nombre appréciables de dipôles puissent passer au dessus de la barrière de potentiel, celle-ci s'effondre pour se reconstituer ailleurs. (E. BAUER loc.cit.)

Cette théorie se vérifie expérimentalement dans le cas de l'eau et de la glace, et ceci avec une précision remarquable.^(5,6) C'est pour savoir si le cas de l'eau est exceptionnel, ou si, au contraire les phénomènes restent analogues dans d'autres liquides, qu'on a entrepris, au Laboratoire de Chimie-Physique, l'étude du comportement diélectrique d'une série d'alcools dans un vaste domaine de fréquences et de températures.

Messieurs Girard et Abadie ont signalé^(8,9) que certains de ces corps présentent deux domaines de dispersion distincts, situés, l'un dans la région métrique, l'autre dans la région centimétrique du spectre. Actuellement nous disposons de nombreux résultats concernant le premier domaine de dispersion des n-octanol-1 n-octanol-2^(4,10), n-heptanol-1⁽¹¹⁾, n-hexanol-1 et n-octanol-d-1⁽¹²⁾. Notre travail étend les données expérimentales sur ces mêmes corps et sur quelques autres, à la longueur d'onde de 9,0cm et à des

températures comprises entre -50°C et $+46^{\circ}\text{C}$. Les alcools étudiés par nous proviennent - à l'exception de l'octanol-d-1 - de la Société MERKA de Paris, redistillés au Laboratoire par Mmes Dalbert, Reinisch et Melle Oppenheim. L'octanol-d-1 a été préparé et purifié par Mme Corval, également au Laboratoire. Nous remercions vivement ces personnes pour leur précieux concours.

II.- R E S U L T A T S .- Nos résultats ne permettent pas de décrire complètement le deuxième domaine de dispersion des alcools, il faudrait pour cela disposer de mesures à plusieurs longueurs d'onde entre 1 m et 1 cm. Toutefois nos expériences en variation de température d'une part, certaines valeurs observées à des fréquences voisines d'autre part ^(13,14) nous permettent d'indiquer les caractéristiques essentielles de ce second domaine.

1- Une discontinuité très nette de la dispersion diélectrique à la cristallisation a été observée pour l'n-hexanol-1, n-heptanol-1 et n-octanol-1. L'n-octanol-2 a un comportement particulier dans la mesure où il forme un verre ou un mélange verre-cristaux de composition variable suivant la vitesse du refroidissement, le diamètre du tube capillaire, etc. La mauvaise reproductibilité de l'état physique de l'échantillon de n-octanol-2 se traduit par une dispersion des valeurs observées de ϵ' et ϵ'' en fonction de la température comme le montre la Fig II-5. D'ailleurs SMYTH et BAKER ⁽²³⁾ ont trouvé des effets analogues dans les bromures d'isobutyle et d'isoamyle, corps susceptibles de former des verres, ou des mélanges verre-cristaux de proportions variables suivant les conditions expérimentales de refroidissement. Le n-octanol-1 et le n-octanol-d-1 se comportent sensiblement de la même manière, les deux présentent une tendance à la surfusion. Toutefois, en refroidissant l'échantillon dans l'air ou l'azote liquide et en réchauffant dans la cavité maintenue à une température de quelques degrés au dessus du point de fusion - suivant la technique décrite - nous avons pu constater la discontinuité des propriétés diélectriques de ces deux corps au passage par le point de fusion. D'ailleurs un comportement analogue a été trouvé pour ces corps dans le premier domaine de dispersion.

Ces expériences montrent qu'il ne peut s'agir d'une polarisation instantanée (de "libration") le mécanisme de cette dernière étant indépendant de la température.

2° - Nous avons pensé qu'il serait intéressant de mettre en évidence la discontinuité des propriétés diélectriques au passage liquide-solide en travaillant à température constante et en faisant varier le nombre d'atomes de carbone de la chaîne. En choisissant la température ordinaire (+20°C) on peut prévoir que les courbes ϵ' et ϵ'' fonction de n_C accusent une discontinuité pour $n_C=12$ tous les alcools inférieurs étant liquides et les alcools supérieurs solides à la température considérée. On constate effectivement un point anguleux aussi bien dans la courbe de ϵ' que dans celle de ϵ'' au niveau prévu ($n_C=12$). Toutefois des pertes diélectriques faibles mais mesurables ($\epsilon''=0.05$) ont été observées même dans l'alcool stéarique qui, à la température où les mesures ont été effectuées se trouve de 37°C au dessous de son point de fusion. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus à d'autres fréquences par divers expérimentateurs. (24,25) Une situation analogue se trouve dans les acides (29,30,31) avec toutefois la différence que la dispersion tombe à des valeurs très faibles ($\epsilon'' < 10^{-3}$) donc difficilement mesurables, à partir de $n_C=10$ c'est à dire pour les acides gras solides à température ordinaire. (Tableau 2, Fig II-3) Si l'on compare la courbe $\epsilon'(n_C)$ des alcools avec celle des acides on constate que les deux courbes sont sensiblement parallèles, la courbe des acides étant située légèrement en dessous. Les deux courbes tendent lentement vers la valeur $\epsilon'=2,14$ (paraffine) quand le nombre d'atomes de carbone dépasse 20. Par contre une discontinuité nette a été observée avec les esters du méthyle. (Tab. No. 2, Fig. II-4)

3° - Les résultats qui précèdent, et en particulier la variation avec la température, ainsi que la discontinuité à la fusion, montrent que les phénomènes observés dans les alcools ne sont dus ni à une polarisation électronique ni à une polarisation instantanée.

Il reste à vérifier s'ils obéissent à la loi de DEBYE. Le test le plus simple, et peut-être le plus sûr serait de tracer le diagramme de COLE et COLE - qui consiste à porter ϵ'' en fonc-

tion de ϵ' - mais ceci suppose des mesures dans toute la gamme comprise entre 1 m et 1 cm. Il est donc évident qu'en observant une longueur d'onde unique (9,0 cm) il n'est pas possible de construire ce diagramme.

Toutefois si l'on suppose valables les lois établies par DEBYE, on peut écrire, avec la notation habituelle:

$$(V,5) \quad \begin{cases} a) & \epsilon' - \epsilon_{\infty} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (\lambda_c/\lambda)^2} \\ b) & \epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \frac{\lambda_c/\lambda}{1 + (\lambda_c/\lambda)^2} \end{cases}$$

Pour calculer la longueur d'onde critique à une température donnée il faudrait connaître les constantes ϵ'_0 et ϵ'_{∞} du deuxième domaine de dispersion. Toutefois la constante ϵ'_0 du domaine de dispersion qui nous intéresse n'est autre que ϵ'_{∞} du domaine de dispersion précédent, ce qu'on peut écrire:

$$(V,6) \quad \epsilon'_{\infty 2} = \epsilon'_{\infty 1}$$

D'autre part, et à condition que la dispersion dans le solide soit négligeable, on peut prendre pour $\epsilon'_{\infty 2}$ la valeur de ϵ' mesurée dans l'alcool solide et à la longueur d'onde de 9,0 cm.

$$(V,7) \quad \epsilon'_{\infty 2} = \epsilon' \text{ (solide)}$$

Finalement, il ne serait pas correct d'introduire dans (V,5) les valeurs observées de ϵ'' à 9,0 cm mais les valeurs corrigées en tenant compte de l'incidence du premier domaine à la longueur d'onde de 9,0 cm. On écrira donc:

$$(V,8) \quad \epsilon''_2 = \epsilon''_{\text{obs.}} - \epsilon''_1$$

avec ϵ''_1 calculé d'après (V,5 b) appliqué au premier domaine de dispersion.

Les valeurs ainsi calculées en utilisant les données existantes sur le premier domaine (10,11,12) se trouvent dans le Tableau No.4 qui les compare aux données du premier domaine.

(Le n-butanol-1 ne figure pas dans le tableau No.4 , l'absorption observée à 9,0 cm étant, aux erreurs d'expérience près, égale à ϵ_1'' donc imputable au premier domaine de dispersion.)

Pour le n-octanol-1 il nous a été possible de comparer nos résultats avec des mesures effectuées à la longueur d'onde de 3,2 cm ⁽¹⁶⁾. L'accord avec les équations de Debye est particulièrement satisfaisant. (Tableau No.5)

49 - Etude de la variation de la longueur d'onde critique avec la température. Calcul des grandeurs énergétiques.

Il est intéressant de remarquer que, dans les équations de Debye la température ne figure pas explicitement mais seulement par l'intermédiaire de la longueur d'onde critique. La variation de cette dernière avec la température est exprimée par une formule déduite de la cinétique chimique par Eyring et Kauzmann et signlée plus haut. Celle-ci nous permettra de calculer les grandeurs énergétiques: $F^\ddagger$, $E^\ddagger$ et $S^\ddagger$ à condition de connaître les temps de relaxation dans un certain intervalle de température, et de faire une hypothèse sur le champ interne.

Nos calculs sont fondés sur l'hypothèse $\beta = 1$ (champ interne d'Onsager). D'ailleurs en considérant le champ interne de Lorentz le coefficient β n'affecte le temps de relaxation que d'environ 10% ce qui est à la limite de la précision avec laquelle nous pouvons calculer la longueur d'onde critique à partir des peu de données disponibles. Donc la source d'erreur la plus importante sur τ n'est pas l'hypothèse faite sur β mais le calcul de la longueur d'onde critique d'après les déterminations expérimentales.

Connaissant donc τ à la température T absolue la formule d'Eyring permet de calculer directement $F^\ddagger$, toutes les constantes étant connues. D'autre part, si on introduit dans cette même formule la relation (V,4) on obtient -après séparation de toutes les constantes sauf $E^\ddagger$

$$(V,9) \quad \log_e \tau = A + E^\ddagger / RT$$

dans laquelle A varie avec la température suivant $\log_e (1/T)$. Dans un intervalle raisonnablement restreint de température - et à condi-

tion que la température moyenne dans cet intervalle soit suffisamment éloignée du 0 absolu - le coefficient A varie peu et on doit s'attendre à ce que, dans l'intervalle considéré, $\log_e \tau$ varie linéairement avec l'inverse de la température absolue. Cette relation est importante dans la mesure où la pente de la droite tracée sur papier semi-logarithmique donne directement $E^\# / R$. On pourra donc écrire dans l'intervalle considéré:

$$(V,10) \quad \text{tg} \alpha = \frac{\log_e \frac{\tau_1}{\tau_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = E^\# / R$$

d'où:

$$(V,11) \quad E^\# = R \text{tg} \alpha$$

La relation (V,11) permet de calculer la hauteur de la barrière de potentiel ($E^\#$ en petites calories si $R=1,985$). Finalement en portant les valeurs de $F^\#$ et de $E^\#$ ainsi calculées dans (V,6) on peut calculer $S^\#$:

$$(V,12) \quad S^\# = (F^\# - E^\#) / T$$

Les résultats des calculs effectués comm indiqué ci-dessus sont donnés dans le Tableau No.6 où nous les comparons aux données énergétiques du premier domaine de dispersion. Les courbes de la Fig.5 montrent que la relation (V,9) est bien vérifiée dans les limites d'erreurs expérimentales.

III.- INTERPRETATION des RESULTATS.

1°) Les courbes des Fig.1 et 4 confirment la discontinuité des propriétés diélectriques au passage de l'état liquide à l'état cristallin. Nous avons vu que cette discontinuité ne peut-être interprétée par la théorie reliant le temps de relaxation à une barrière de potentiel rigide dans le temps et dans l'espace.

2°) Le rapport des longueurs d'ondes critiques des deux domaines de dispersion pourrait servir, par l'intermédiaire d'une

formule de F.Perrin⁽³⁾ à déterminer le rapport des deux axes de l'alcool considéré comme une particule ellipsoïdale. Le calcul montre qu'on obtient ainsi des valeurs nettement trop faibles pour le rapport B/A des axes de la molécule ellipsoïdale. Cette non concordance doit faire rejeter l'hypothèse suivant laquelle les deux temps de relaxation seraient dus aux rotations autour des deux axes de l'ellipsoïde moléculaire.^(8,9) Il est toujours possible d'introduire la notion d'une "viscosité" efficace locale pour expliquer l'écart entre les données expérimentales et l'hypothèse précédente, mais même dans ces conditions ce mécanisme n'explique pas la discontinuité à la fusion.

3°) La longueur d'onde critique change peu quand on remplace dans le groupement OH l'hydrogène par le deuterium. Ceci permet de douter de l'hypothèse suivant laquelle le mécanisme du second domaine de dispersion serait lié aux oscillations-rotations du groupe OH^(18,19,20,21). D'ailleurs la fréquence correspondant à ce mouvement est connue: elle se trouve vers 230 cm^{-1} .⁽¹⁷⁾

4°) Le fait que la longueur d'onde critique varie avec la température nous permet d'éliminer l'hypothèse d'une dispersion par résonance des alcools en ondes centimétriques. Toutefois un domaine de dispersion par résonance a été trouvé par Errera⁽¹⁴⁾ dans certains alcools, la longueur d'onde critique étant située dans l'infrarouge et se déplaçant vers le domaine centimétrique quand la chaîne s'allonge. Comme en même temps l'intensité de cette troisième zone de dispersion diminue, l'observation en ondes centimétriques n'est pas possible avec les techniques de mesures actuelles.

5°) Les chiffres du Tableau No.6 permettent de faire les remarques suivantes:

a - L'énergie d'activation, plus faible de 4 Kcal. environ pour le premier domaine de dispersion croît quand la chaîne s'allonge.

b - L'entropie d'activation est positive et de 3 à 4 u.e. seulement plus petite que celle de la première région de dispersion pour l'alcool correspondant.

c - On retrouve la même augmentation de l'énergie et de l'entropie d'activation quand on passe de l'octanol-1 à l'octanol-2.

En résumé, des données actuellement connues sur les alcools liquides on peut tirer les conclusions suivantes:

1^o- Les mécanismes de dispersion des deux domaines sont très probablement les mêmes.

2^o- Les temps de relaxation correspondant aux deux domaines mesurent la durée de vie des complexes microcristallins. Toutefois la deuxième région de dispersion correspond à une désagrégation moins complète des complexes que celle qui produit la première région de dispersion.

3^o- L'existence de deux modes de destruction des complexes micro cristallins - par des mécanismes proches - pourrait expliquer, dans le cas des alcools à chaîne moyenne, pourquoi l'énergie d'activation de viscosité ($E_{\eta}^{\ddagger}$) est intermédiaire entre les énergies d'activation de dispersion diélectrique ($E_{\epsilon}^{\ddagger}$), tandis que les deux énergies d'activation sont identiques dans le cas de l'eau, où il n'existe qu'un seul domaine de dispersion.⁽⁶⁾ En effet:

Pour l'octanol-1 :	$E_2^{\ddagger} = 4,9$ Kcal.	$E_{\eta}^{\ddagger} = 6,4$ Kcal.	$E_1^{\ddagger} = 8,6$ Kcal.
" l'hexanol-1 :	" 3,0 "	" 5,5 "	" 8,0 "
" e a u :	$E_{\epsilon}^{\ddagger} = E_{\eta}^{\ddagger} = 4,5$ Kcal.		

T A B L E A U

N° 1

$\lambda = 9,0 \text{ cm.} ; t^{\circ}\text{C} = +20$

ALCOOLS	n_D	ϵ'	ϵ''	p.f. (°C)	n_D^2
BUTANOL-1	4	3,74	1,10	-89	1,87
HEXANOL-1	6	3,18	0,70	-52	2,01
HEPTANOL-1	7	2,98	0,55	-35	2,02
OCTANOL-1	8	2,84	0,43	-16	2,04
DECANOL-1	10	2,78	0,40	- 6	2,06
DODECANOL-1	12	2,56	0,16	+23	
OCTADECANOL-1	18	2,28	0,05	+57	

STATE OF TEXAS

IN SENATE,
January 10, 1901.

1	10	10	10	10	10
2	10	10	10	10	10
3	10	10	10	10	10
4	10	10	10	10	10
5	10	10	10	10	10
6	10	10	10	10	10
7	10	10	10	10	10
8	10	10	10	10	10
9	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10
11	10	10	10	10	10
12	10	10	10	10	10
13	10	10	10	10	10
14	10	10	10	10	10
15	10	10	10	10	10
16	10	10	10	10	10
17	10	10	10	10	10
18	10	10	10	10	10
19	10	10	10	10	10
20	10	10	10	10	10
21	10	10	10	10	10
22	10	10	10	10	10
23	10	10	10	10	10
24	10	10	10	10	10
25	10	10	10	10	10
26	10	10	10	10	10
27	10	10	10	10	10
28	10	10	10	10	10
29	10	10	10	10	10
30	10	10	10	10	10
31	10	10	10	10	10
32	10	10	10	10	10
33	10	10	10	10	10
34	10	10	10	10	10
35	10	10	10	10	10
36	10	10	10	10	10
37	10	10	10	10	10
38	10	10	10	10	10
39	10	10	10	10	10
40	10	10	10	10	10
41	10	10	10	10	10
42	10	10	10	10	10
43	10	10	10	10	10
44	10	10	10	10	10
45	10	10	10	10	10
46	10	10	10	10	10
47	10	10	10	10	10
48	10	10	10	10	10
49	10	10	10	10	10
50	10	10	10	10	10
51	10	10	10	10	10
52	10	10	10	10	10
53	10	10	10	10	10
54	10	10	10	10	10
55	10	10	10	10	10
56	10	10	10	10	10
57	10	10	10	10	10
58	10	10	10	10	10
59	10	10	10	10	10
60	10	10	10	10	10
61	10	10	10	10	10
62	10	10	10	10	10
63	10	10	10	10	10
64	10	10	10	10	10
65	10	10	10	10	10
66	10	10	10	10	10
67	10	10	10	10	10
68	10	10	10	10	10
69	10	10	10	10	10
70	10	10	10	10	10
71	10	10	10	10	10
72	10	10	10	10	10
73	10	10	10	10	10
74	10	10	10	10	10
75	10	10	10	10	10
76	10	10	10	10	10
77	10	10	10	10	10
78	10	10	10	10	10
79	10	10	10	10	10
80	10	10	10	10	10
81	10	10	10	10	10
82	10	10	10	10	10
83	10	10	10	10	10
84	10	10	10	10	10
85	10	10	10	10	10
86	10	10	10	10	10
87	10	10	10	10	10
88	10	10	10	10	10
89	10	10	10	10	10
90	10	10	10	10	10
91	10	10	10	10	10
92	10	10	10	10	10
93	10	10	10	10	10
94	10	10	10	10	10
95	10	10	10	10	10
96	10	10	10	10	10
97	10	10	10	10	10
98	10	10	10	10	10
99	10	10	10	10	10
100	10	10	10	10	10

T A B L E A U

n° 2

$\lambda = 9,0 \text{ cm.} \quad : \quad t = + 20^{\circ}\text{C}$

C I D E S	n_c	ϵ^I	ϵ^{II}	p.f. °C	n^2
TIQUE	2	4,72	0,95	+16	1,88
YRIQUE	4	2,96	0,14	- 7	1,95
ANOIQUE	8	2,44	0,05	+16	2,04
RIQUE	12	2,21	0,001	+42	2,01
ISTIQUE	14	2,20	10^{-3}	+52	2,05
MITIQUE	16	2,19	"	+61	2,04
ARIQUE	18	2,18	"	+68	2,05

T A B L E A U

N° 3

$$\lambda = 9,0 \text{ cm.} ; t = + 20^{\circ}\text{C}$$

ESTERS METHYLIQUES	n_D	ϵ'	ϵ''	p.f. (°C)
LAURATE DE METHYL	12	3,44	0,18	
MYRISTATE DE METHYL	14	3,24	0,16	+17
PALMITATE DE METHYL	16	2,37	0,03	+27
STEARATE DE METHYL	18	2,32	0,017	+36

T A B L E A U

N° 4

1er DOMAINE de DISPERSION					2ème DOMAINE de DISPERSION			
C O O L S	ϵ_{01} (+20°C)	$\epsilon_{\infty 1}$	$\lambda_{c1}^{cm.}$ (+20°C)	Réf.	ϵ_{02}	$\epsilon_{\infty 2}$	$\lambda_{c2}^{cm.}$ (+20°C)	n^2
ETANOL-1	12,9	3,3	197	(10)	3,3	2,34	4	2,01
PTANOL-1	11,6	3,3	290	(9)	3,3	2,3	6,1	2,02
TANOL-1	10,0	3,1	350	(8)	3,1	2,39	6,4	2,04
TANOL-D-1	10,4	3,1	349	(10)	3,1	2,38	7,8	2,04
TANOL-2	8,1	2,8	320	(8)	2,8	2,37	3,9	2,04

T A B L E A U

n° 5

$t^{\circ C}$	λ_{cm}	ϵ^I (calc.)	ϵ^I (obs.)	ϵ_2^{II} calc.	ϵ_2^{II} obs.	Réf.
0	3,2	2,44	2,51	0,17	0,22	16
21	9,0	2,85	2,84	(0,32)	0,32	Ce travail
25	3,2	2,56	2,6	0,29	0,31	16
46	9,0	3,24	3,24	0,22	0,26	Ce travail
50	3,2	2,74	2,78	0,34	0,40	16

T A B L E A U

n° 6

1er DOMAINE de DIPERSION			2ème DOMAINE de DISPERSION		
ALCOOLS	$E^\neq$ Kcal.	$S^\neq$ e.u.	$E^\neq$ Kcal.	$S^\neq$ e.u.	
HEXANOL-1	8,0	+9,7	3	+7	
HEPTANOL-1	8,5	+11,1	3,6	+8,4	
OCTANOL-1	8,6	+12,5	4,9	+9,2	
OCTANOL-D-1	8,6	+13	4,2	+8,5	
OCTANOL-2	12,2	+25	8,2	+21	

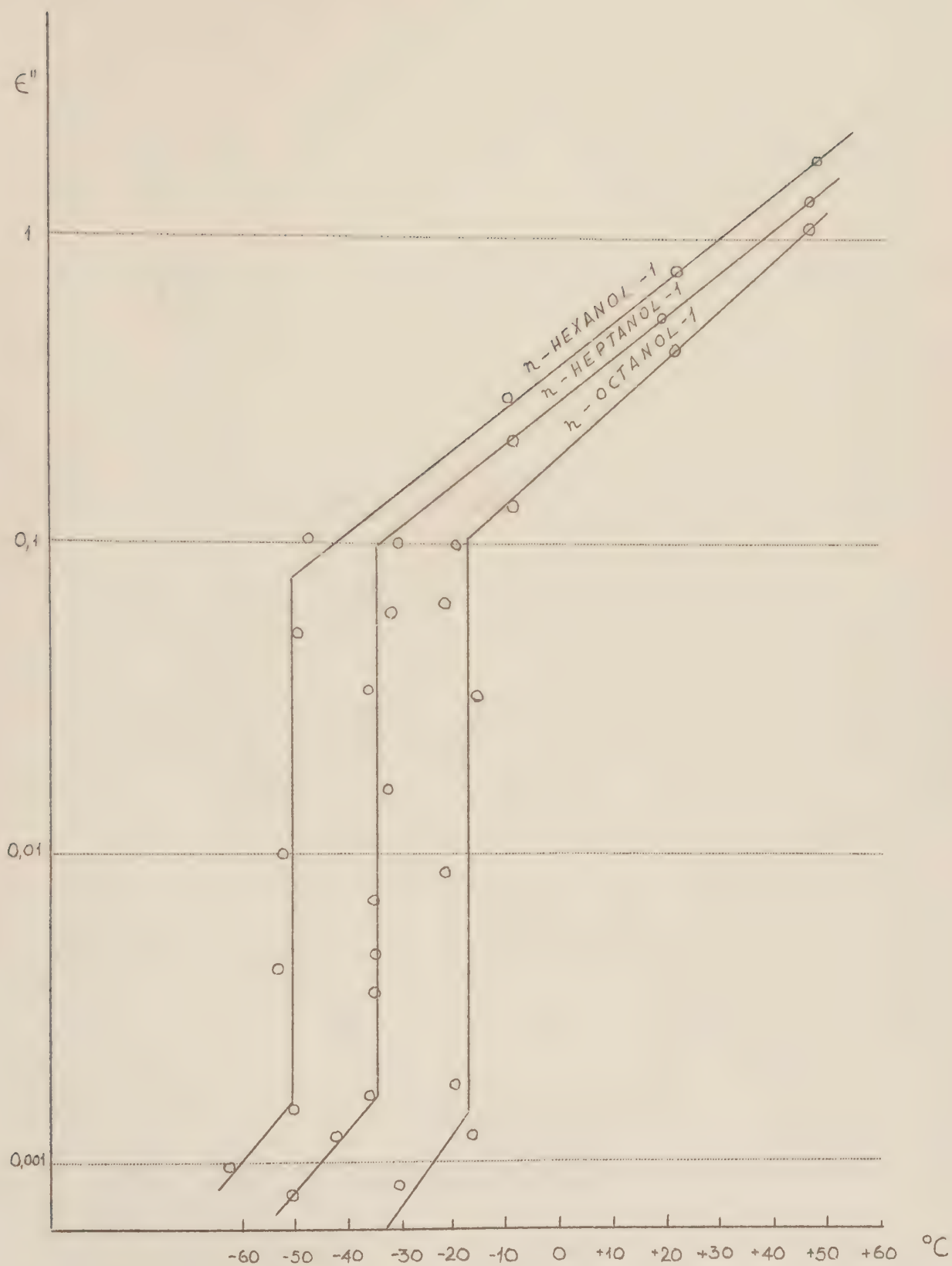


Fig. II-1

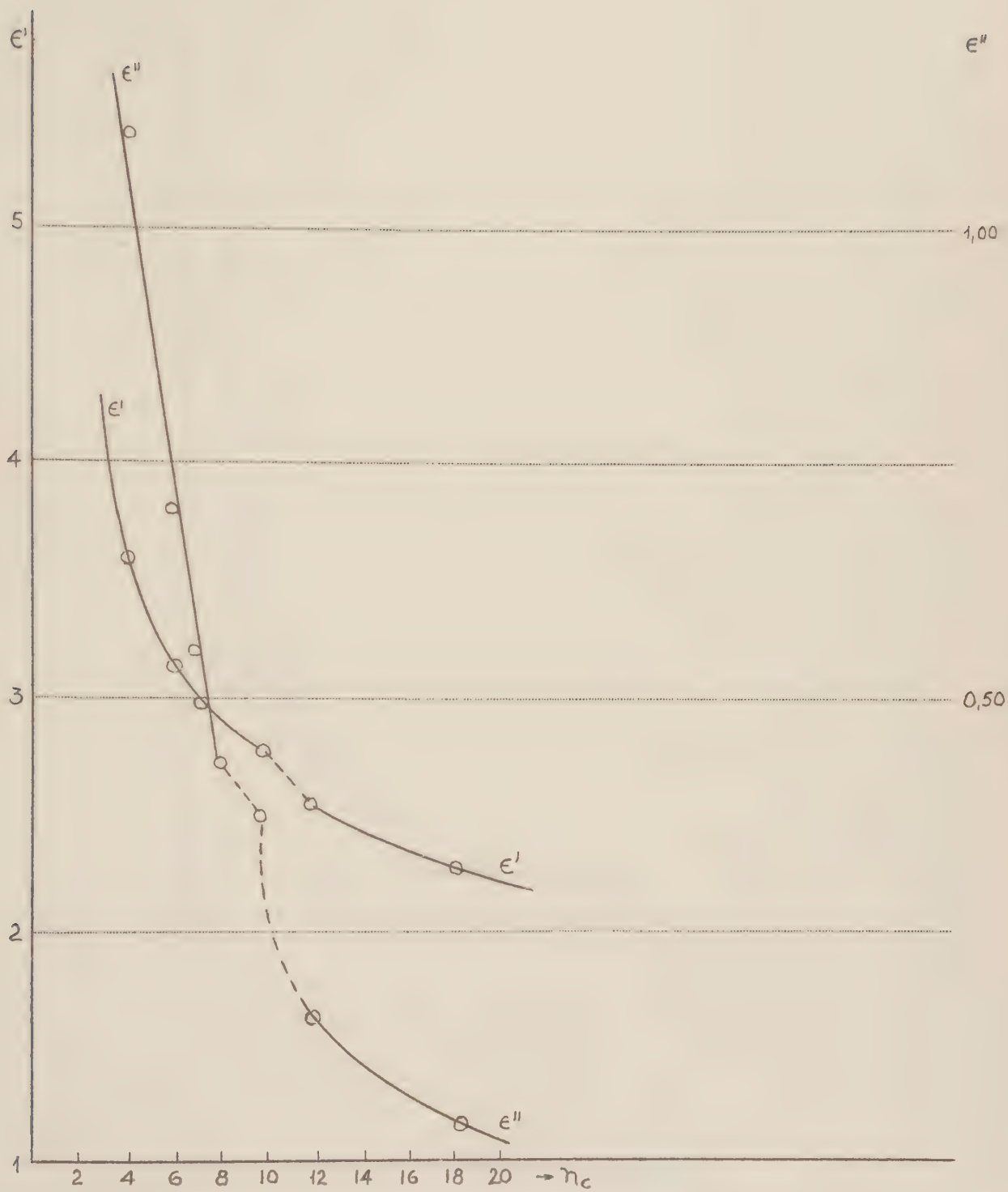


Fig. II-2

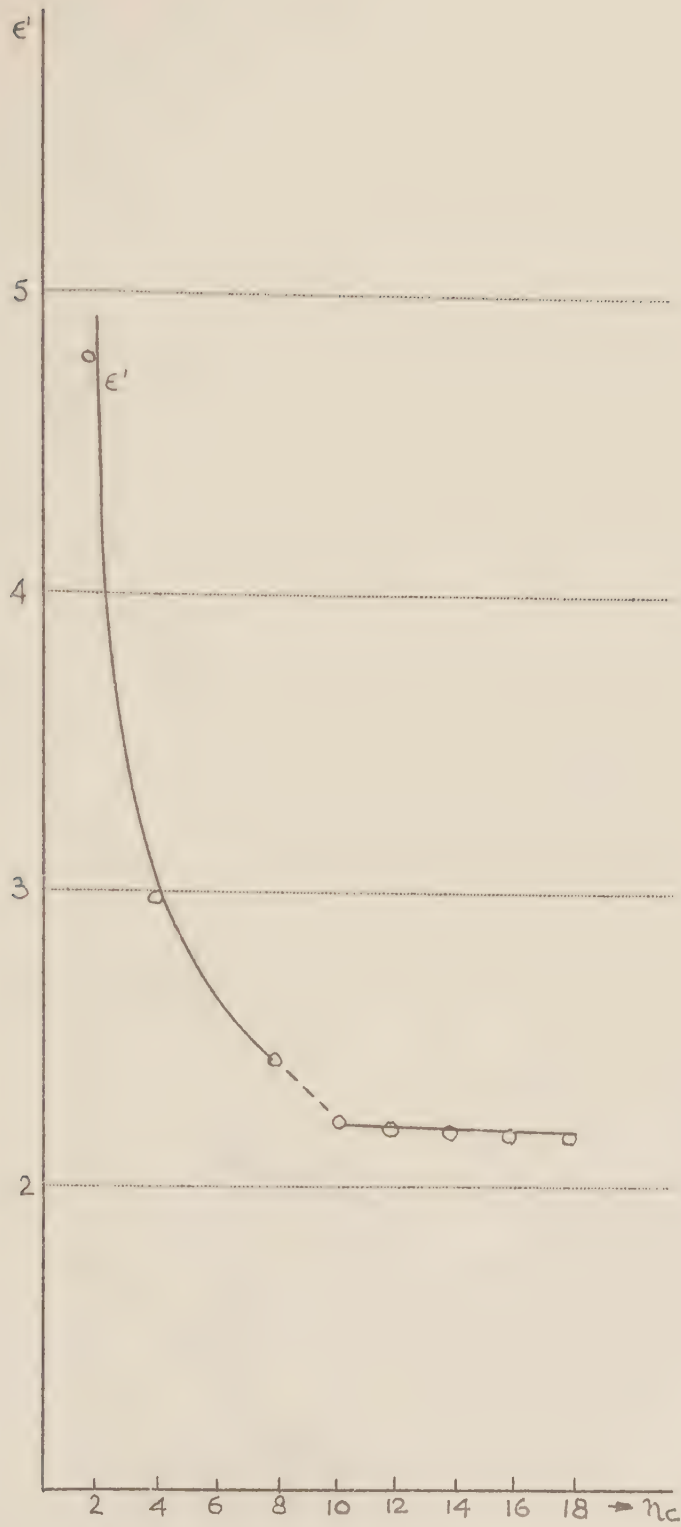


Fig. II-3

ESTHERS du METHYLE

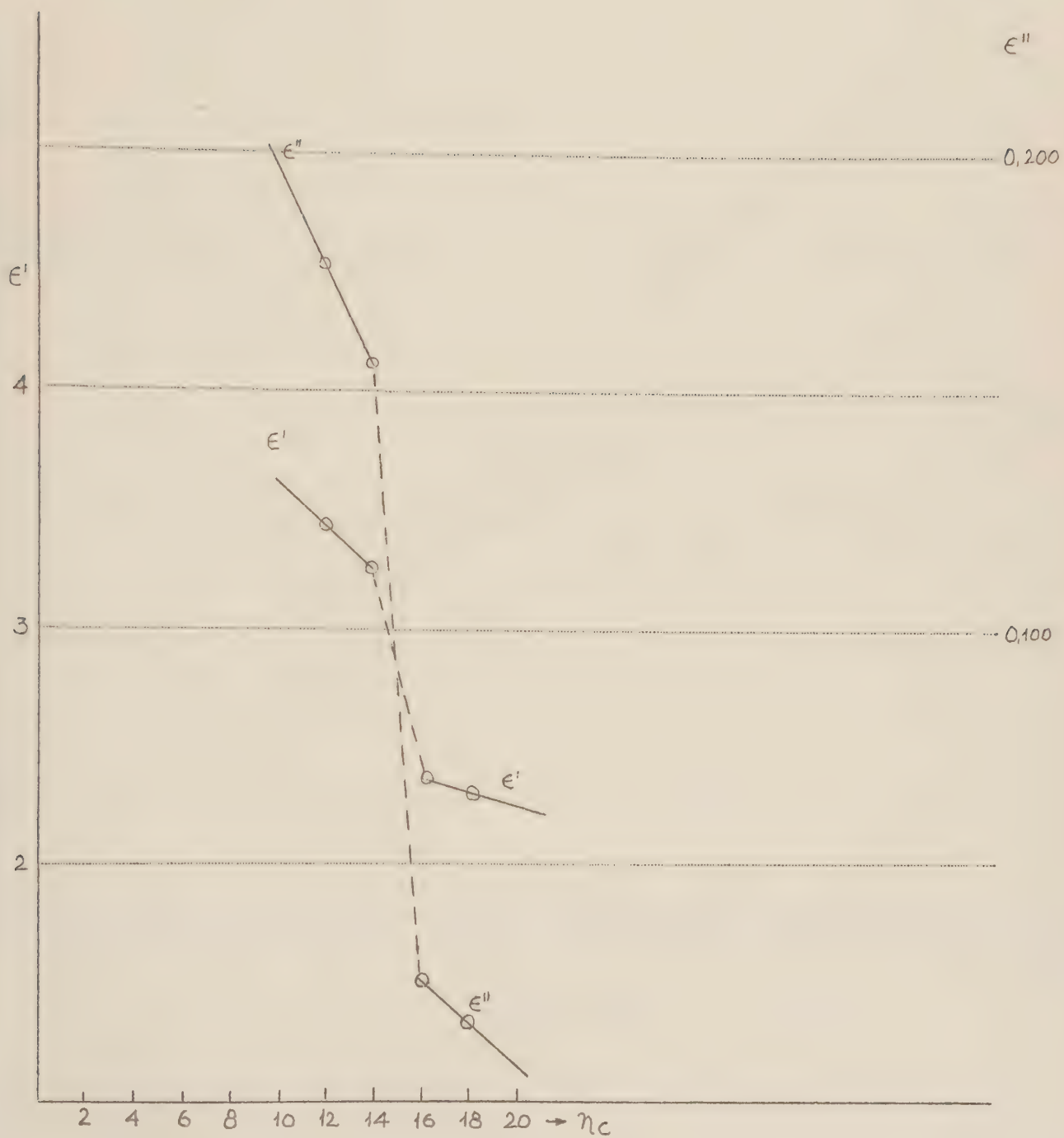


Fig.II-4

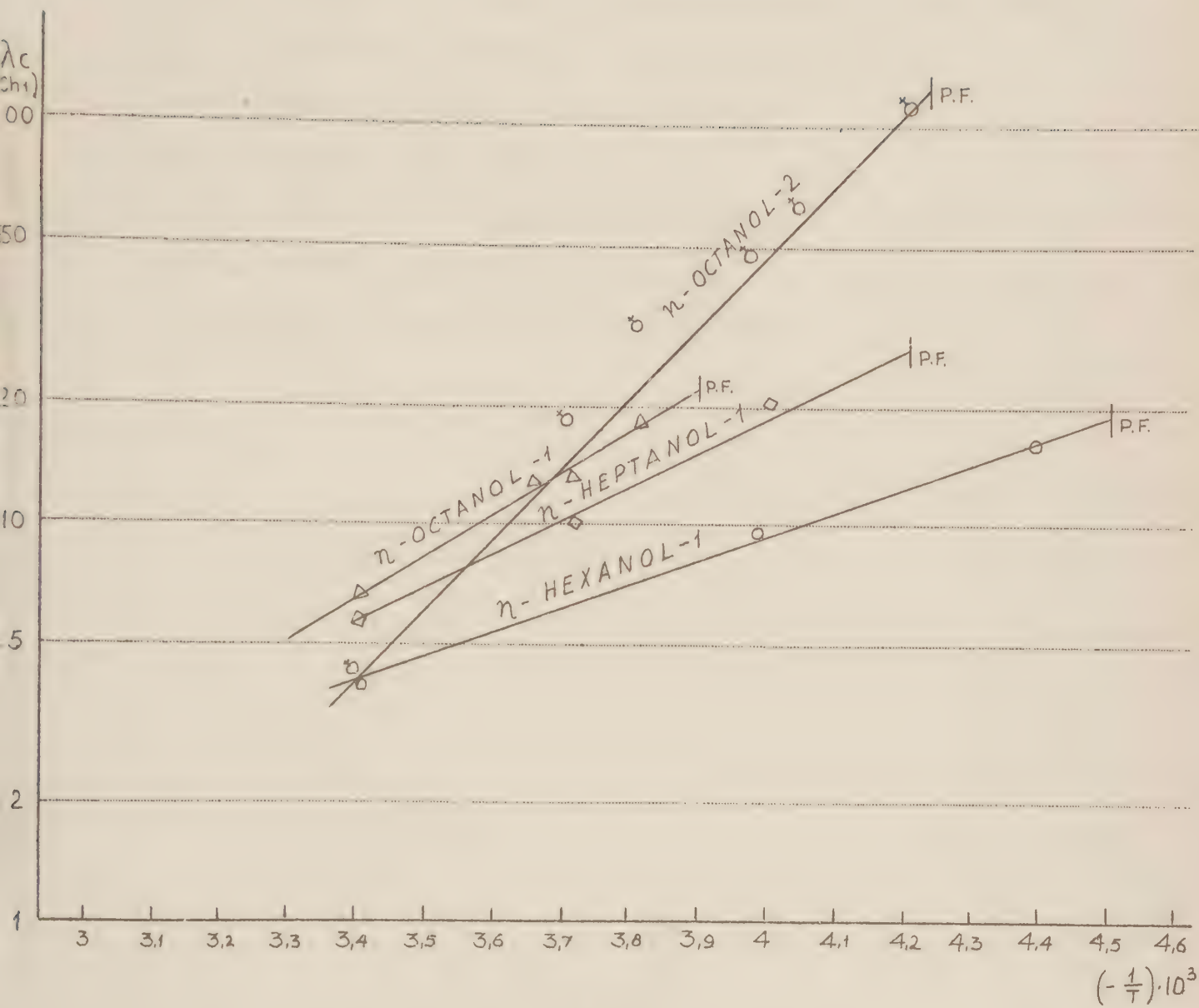


Fig. II-5

BIBLIOGRAPHIE DE LA PREMIERE PARTIE

- 1.- E. WEYLAND et collab. - J.de Physique, 9, 1948, 10.
- 2.- D. BINANTY et collab. - Proc.Phys.Soc., 59, 1947, 185.
- 3.- W. JACKSON et collab. - J.I.E.E., III, 21, 53.
- 4.- M. BRUMA, C.R. 232, 1951, 42 et 219.
- 5.- P. GRIVET - C.R. 218, 1944, 71.
- 6.- J. BERNIER - C.R. 217, 1943, 530.
- 7.- L. ESSEN - J.I.E.E., III, 9, 163.
- 8.- E. DENIS - Ann.Rad. C.S.F., 5, 1950.

BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIEME PARTIE

- 1.- E. BAUER - Cahiers de Physique N° 20,1;N° 21,21 (1949)
- 2.- E. BAUER et D. MASSIGNON - Trans.Par.Soc.42, (1946)
- 3.- E. BAUER et M. MAGAT - Colloque Intern.Polar.de la Mat.p.10-Paris'49
- 4.- R. DALBERT, M. MAGAT, A. SURDUTS " " " " p.14 "
- 5.- M. MAGAT - Ann. de Phys. 1936;6,187.
- 6.- M. MAGAT - J.Chim.Phys.1948, 45, 93
- 7.- M. MAGAT - Colloque National Ondes Hertz. Paris Fév.1952.
- 8.- GIRARD et ABADIE - J.Chim.Phys.1947, 44,294.
- 9.- GIRARD et ABADIE - Trans.Par.Soc.42,40 (1946)
- 10.- R. DALBERT, Thèse, Paris 1952
- 11.- C. OPPENHEIM - J.Chim.Phys.48,9.10 (1951)
- 12.- M. CORVAL et L. REINISCH - C.R. (1952)
- 13.- W. KAUFMANN - Rev.Mod.Phys.14,12 (1942)
- 14.- J. BERRERA - Acta Physicochemica URSS, 3, 1935, n° 5, p.649
- 15.- C. PHILIPS - Communication privée.
- 16.- A. SURDUTS " " "
- 17.- Ch. BERTHELOT, Thèse, Paris 1951.
- 18.- POTAPENKO et WHEELER - Rev.Mod.Phys.10,143 (1948)
- 19.- POTAPENKO et WHEELER - Phys.Rev. 73,530 (1948)
- 20.- E. KEUTNER et G. POTAPENKO - Phys.Zeits.38,635 (1937)
- 21.- E. KEUTNER et G. POTAPENKO - " " 40,100 (1939)
- 22.- M. AREEF'EV et Collab. J.Phys.Chem. (URSS) 21,703 (1947)
- 23.- SMYTH et BAKER, J.Am.Chem.Soc.61,2070 (1939)
- 24.- SMYTH et BAKER - J.Am.Chem.Soc.60,1229 (1938)
- 25.- SMYTH et HOFFMAN " " " 71, 431 (1949)
- 26.- J.S.DRYDEN et W.JACKSON - Nature, 162,656 (1948)
- 27.- W. JACKSON - Nature, 164, 486 (1949)
- 28.- H.F. COOK et T.J. BUCHANANN - Nature, 1165, (1950)
- 29.- B. PIEKARA - Phys.Zeits. 37,624 (1936)
- 30.- E. FROSCHE - Annalen der Phys. 42, 254, (1942)
- 31.- D.G. KOLPS et E.S. LOTTON - J.Am.Chem.Soc. 73, 5593 (1951)

PRINCIPAUX OUVRAGES CONSULTÉS

L. de BROGLIE ~ Problèmes de propagations guidées des ondes
électromagnétiques, Paris 1951.

WANNICKET et GUENARD ~ Tubes à modulation de vitesse, Paris 1951.

SLATER ~ Microwave Electronics, New-York 1950.

MONTGOMERY ~ Technique of Microwave Measurements, New-York 1949.

H. FROLICH ~ Theory of Dielectrics, Oxford, 1949.

S O M M A I R E

P R E M I E R E P A R T I E .

I.- INTRODUCTION.	Page
Position du problème.Travaux antérieurs.....	1
II.- LES PRINCIPES d'une METHODE GENERALE de ZERO.	
1 ^o) Notations.....	5
2 ^o) Théorie générale des perturbations dans les cavités.	6
III.- APPLICATION à la CAVITE E_{010}	
1 ^o) Les équations fondamentales du résonateur E_{010}	12
2 ^o) Le piston axial.Cavité à double piston.....	16
3 ^o) Le piston radial.....	22
IV .- LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL.	
1 ^o) Considérations sur la déterminations de ".....	24
2 ^o) Le comparateur de cavités.....	27
3 ^o) La cavité E_{010} accordable.....	30
V .- TECHNIQUE des MESURES.	
1 ^o) Mesure de '.....	35
2 ^o) Mesure de ".....	39
3 ^o) Mesures dynamiques de " en fonction de t°C.....	40

D E U X I E M E P A R T I E .

I.- INTRODUCTION	42
II.- RESULTATS	46
III.- INTERPRETATION des RESULTATS.....	50
IV.- TABLEAUX NUMERIQUES.	
V.- GRAPHIQUES.	
VI.- BIBLIOGRAPHIE.	

==:~::~:::==

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les accélérateurs hyperfréquence.

Vu et approuvé :

Paris, le 28 avril 1952.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
A. CHATELET.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
JEAN SARRAILH.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
Quai des Grands-Augustins, 55.

142660-52

Dépôt légal, Imprimeur, 1952, n° 796.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
142660 Quai des Grands-Augustins, 55.
